

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124382  
 (43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl. C07D471/06  
 C09B 3/18  
 C09K 11/06  
 G01N 30/88  
 // G01N 21/78

(21)Application number : 10-205974 (71)Applicant : CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC  
 (22)Date of filing : 22.07.1998 (72)Inventor : LANGHALS HEINZ  
 JONA WOLFGANG

(30)Priority

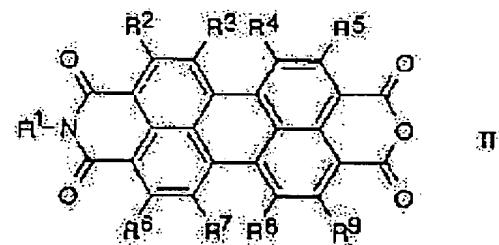
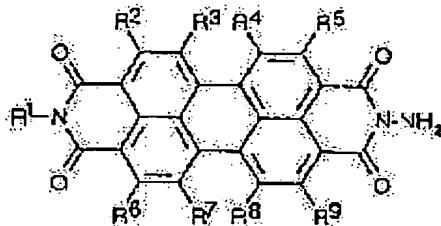
Priority number : 97 1788 Priority date : 24.07.1997 Priority country : CH  
 97 1789 24.07.1997 CH

**(54) A NOVEL CARBONYL REAGENT THAT CAN DERIVE CARBONYL COMPOUND TO FLUORESCENT COMPOUND**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain perylene hydrazidimide that is easily soluble and readily available, suitable for detection of carbonyl compounds and useful as a dye.

**SOLUTION:** This novel compound is represented by formula I [R1–R9 are each H, a (substituted) carbon cyclic aromatic group, a (substituted) heterocyclic aromatic group, a halogen, a (substituted) 1–18C alkyl, OH, –CN, –NH2, –NHSO2 C1–18 alkyl, –SO2C1–18 and two adjacent groups may incorporate to form a carbon ring or heterocyclic ring where R1 is not –NH2], typically N–(alkyl)– perylene–3,4:9,10-tetracarboxylic acid. The compound of formula I is prepared by reaction of perylene anhydrous imide with hydrazine or a compound liberating hydrazine (suitably hydrazine hydrate).



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 01.06.2006  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-124382

(43)公開日 平成11年(1999)5月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 07 D 471/06  
C 09 B 3/18  
C 09 K 11/06  
G 01 N 30/88  
// G 01 N 21/78

識別記号

F I  
C 07 D 471/06  
C 09 B 3/18  
C 09 K 11/06  
G 01 N 30/88  
21/78

C  
C

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 46 頁)

(21)出願番号 特願平10-205974

(22)出願日 平成10年(1998)7月22日

(31)優先権主張番号 1997 1788/97

(32)優先日 1997年7月24日

(33)優先権主張国 スイス (CH)

(31)優先権主張番号 1997 1789/97

(32)優先日 1997年7月24日

(33)優先権主張国 スイス (CH)

(71)出願人 396023948

チバ スペシャルティ ケミカルズ ホーリデイグ インコーポレーテッド  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシユトラーセ 141

(72)発明者 ハインツ ラングハルス  
ドイツ連邦共和国 85521 オットブルン  
アイヒエンドルフシュトラーセ 40

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外3名)

最終頁に続く

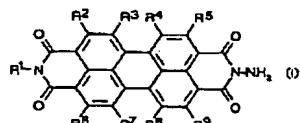
(54)【発明の名称】カルボニル化合物の蛍光誘導体化ー新規なカルボニル試薬

(57)【要約】

【課題】カルボニル化合物の検出に適し、易溶性で入手の容易なペリレンアミノ誘導体の染料を提供すること。

【解決手段】一般式(I) :

【化26】

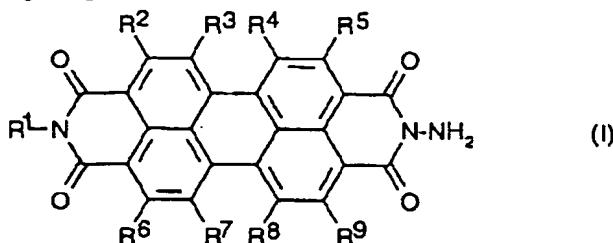


〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は、同一又は異なり、水素、又は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、-OH、-CN、-NH<sub>2</sub>、-NHCO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、-SO<sub>2</sub>C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキルなどであり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但しR<sup>1</sup>は-NH<sub>2</sub>ではない〕のペリレンヒドラジドイミド。

## 【特許請求の範囲】

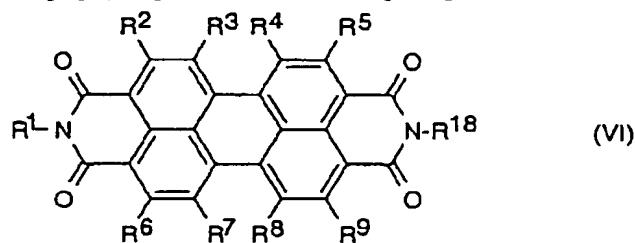
【請求項1】 一般式(I)：

【化1】



〔式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、同一又は異なり、それぞれ、水素、又はこれらの基の1～9個は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、-OR<sup>10</sup>、-C<sub>N</sub>、-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-COR<sup>13</sup>、-NR<sup>14</sup>COR<sup>13</sup>、-NR<sup>10</sup>COOR<sup>13</sup>、-NR<sup>10</sup>CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-NHSO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>、-SOR<sup>13</sup>、-SO<sub>2</sub>OR<sup>13</sup>、-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-N=N<sup>15</sup>、-OCOR<sup>13</sup>及び-OCONHR<sup>13</sup>（ここで、R<sup>13</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール、又は非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ置換ベンジル、又は5～7員環の複素環基であり、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ、互いに独立して、水素；非置換若しくはシアノ若しくはヒドロキシ基置換C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル；C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>-シクロアルキル；C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール又は5～7員環のヘテロアリールであるか；又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は、一緒に、又は、場合により、他の基：R<sup>2</sup>～R<sup>9</sup>の少なくとも一つと共に



〔上記式中、

R<sup>18</sup>は、R<sup>1</sup>と同義であるが、R<sup>1</sup>及びR<sup>18</sup>は、同時に同じ置換基を有することを必ずしも必要としない）のペリレン-3、4：9、10-テトラカルボン酸ビスイミドをヒドラジン分解することにより製造することを特徴とする方法。

【請求項3】 カルボニル化合物類、金属塩類、プロトン酸類及びアシル化剤類を検出するための、ペリレンヒドラジドイミドIの用途。

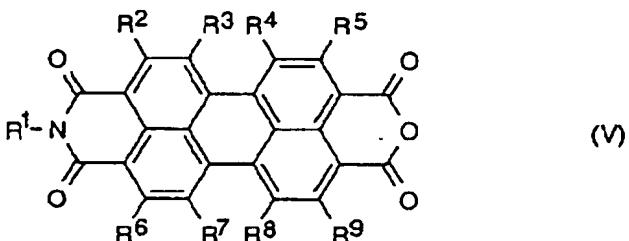
【請求項4】 一般式(II)：

【化4】

に、5-若しくは6-員環の炭素環又は複素環を形成し、R<sup>10</sup>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール又は5～7-員環のヘテロアリールであり、R<sup>14</sup>は、水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシカルボニル置換C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル；C<sub>3</sub>～C<sub>24</sub>-シクロアルキル；C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ置換C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリールであるか；又は5～7-員環の複素環であり、そしてR<sup>15</sup>は、カップリング成分の基であるか、又は、非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルコキシ置換C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリールである）よりなる群から選ばれる基であり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但しR<sup>1</sup>は-NH<sub>2</sub>ではない]のペリレンヒドラジドイミド。

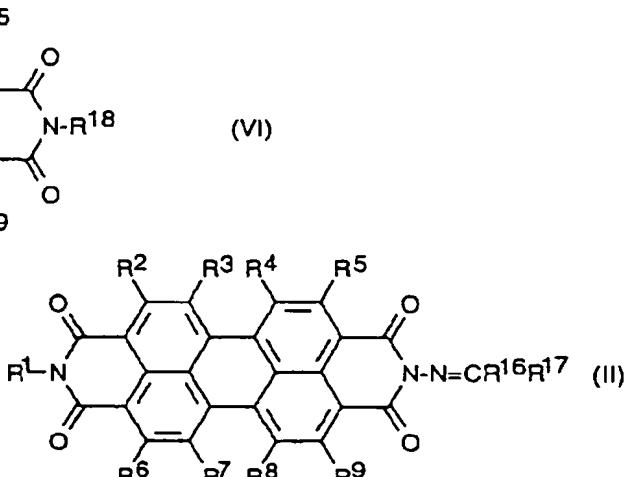
【請求項2】 ペリレンヒドラジドイミドIを製造するための方法であって、(a) 一般式(V)：

【化2】



のペリレン無水物イミドを、ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物と反応させるか、又は(b) 一般式(VI)：

【化3】



〔式中、

R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>は、同一又は異なり、基：R<sup>2</sup>～R<sup>9</sup>に与えられた意義を有する）のペリレンヒドラゾン。

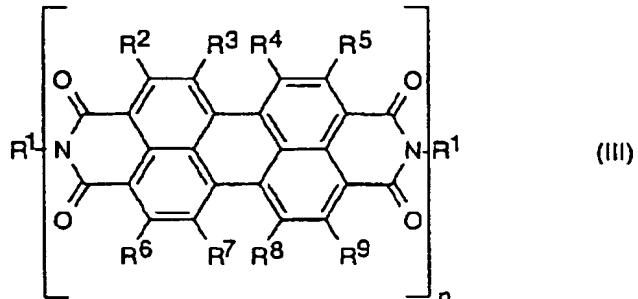
【請求項5】 請求項4記載のペリレンヒドラゾンIIを製造するための方法であって、

請求項1記載のペリレンヒドラジドイミドIを、カルボ

ニル化合物:  $R^{16}R^{17}C=O$ と反応させることを特徴とする方法。

【請求項6】 カルボニル化合物とヒドラジドとの反応によるカルボニル化合物を同定するための方法であつて、

請求項1記載のペリレンヒドラジドイミドIを、カルボ



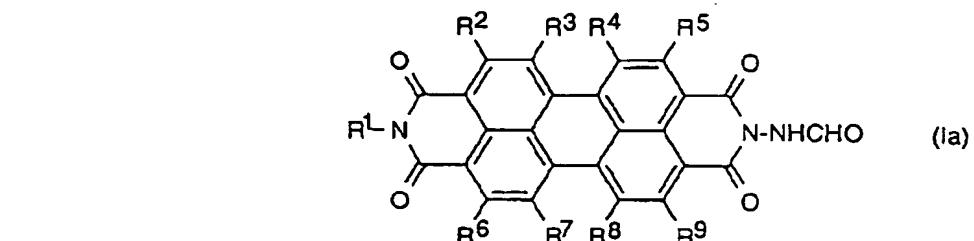
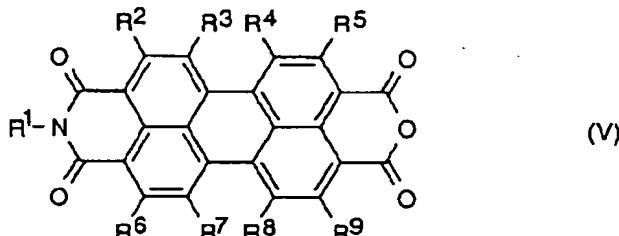
(式中、  
基:  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$   
は、請求項1記載と同義であり、  
 $n$ は2又は3であり、そして $R^1$ は、別のものとして、  
-NH<sub>2</sub>であってもよい) のペリレン-3, 4 : 9, 1  
0-テトラカルボン酸ビスイミド。

【請求項8】 式(III) [ここで、 $n=2$  (IIIa) である] の二発蛍光のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドを製造するための方法であつて、

請求項1記載のペリレンヒドラジドイミドIを、式

(V) :

【化6】



(式中、  
基:  $R^1$ ～ $R^9$ は、請求項1記載と同義である) のホルム  
アミドを、請求項8記載のN-置換ペリレン-3, 4 :  
9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10

ニル化合物:  $R^{16}R^{17}C=O$ と反応させ、生成したペリ  
レンヒドラゾンIIを分光分析学又はクロマトグラフィに  
より分析することを特徴とする方法。

【請求項7】 式(III) :

【化5】

(式中、  
 $R^1$ ～ $R^9$ は、請求項1記載と同義である) のN-置換ペ  
リレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-  
無水物-9, 10-イミドと反応させることによる方  
法。

【請求項9】 式(III) [式中、 $n=2$  (IIIa) である] のペリレン誘導体を製造する方法であつて、  
請求項2記載のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカル  
ボン酸ビスイミドVIをヒドラジン分解することによる  
方法。

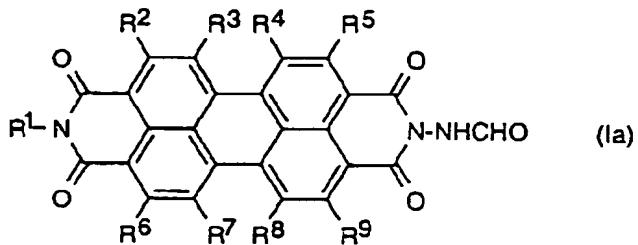
【請求項10】 式(III) [式中、 $n=2$  (IIIa) である] のペリレン誘導体を製造する方法であつて、  
式(Ia) :

【化7】

-イミドVと反応させることによる方法。

【請求項11】 式(Ia) :

【化8】

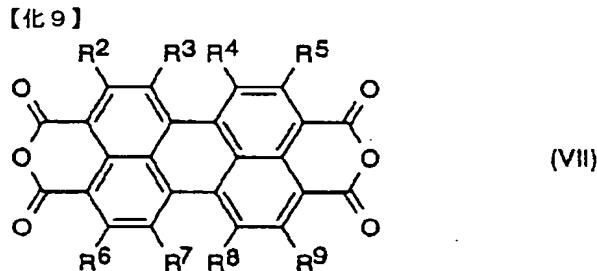


(式中、  
基: R<sub>1</sub>~R<sub>9</sub>は、請求項1に記載と同義である)のホルムアミド。

【請求項12】 ホルムアミドIaを製造するための方法であつて、

ペリレンヒドラジドイミドIを、ギ酸又はギ酸誘導体と反応させることによる方法。

【請求項13】 式(III)【式中、n=3 (IIIb)である】の三発蛍光のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドを製造する方法であつて、ペリレンヒドラジドイミドIを、式(VII) :



(式中、  
R<sub>2</sub>~R<sub>9</sub>は、請求項1記載と同義である)のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸二無水物(VII)と反応させることによる方法。

【請求項14】 式(I)【式中、n=3 (IIIb)である】のペリレン誘導体を製造するための方法であつて、

ペリレンホルムアミドIaを、ペリレン-3, 4:9, 10-二無水物VIIと反応させることによる方法。

【請求項15】 請求項1に記載のペリレン誘導体I、請求項4に記載のペリレン誘導体II及び請求項7に記載のペリレン誘導体IIIの、ペイント類、ラッカー類、特に自動車用ラッカー類、塗料配合物類、紙用染料類、印刷インキ類、インキ、特にインクジェットプリンター類用インキ、製図及び書写の目的のインキ類の製造において、並びに、例えば乾式コピーシステム(ゼロックス法)及びレーザープリンター類用、安全-標識目的用の電子写真において、ポリマーの溶融着色のための着色剤として、建染め染料として、媒染染料として、蛍光の手段により、それらの対象を機械的に認識する目的のための対象認識用、光の振動数変換用、広範な、ディスプレイ、情報及び標識目的のための受動型ディスプレイ素子の生産用に、顔料及び染料のような、特別な色調が達せられるべきである着色剤への添加剤として、超伝導有

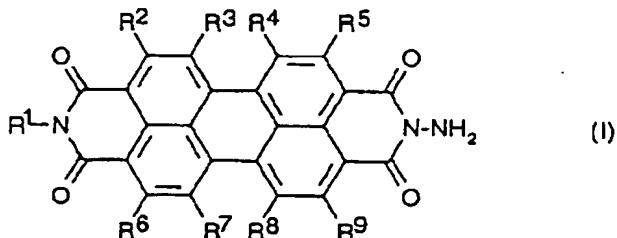
機物質、固体蛍光標識、装飾及び芸術的目的、トレーサー目的用の原料として、高度に鋭敏な検出法における蛍光染料として、光学光-集光システム、蛍光性太陽受光器、蛍光-活性化ディスプレイ、素材試験用のプラスチック製造における光-誘導重合のための冷光源において、光伝導体において、写真方法において、ディスプレイにおいて、照明又は画像変換システムにおいて、染料又は蛍光染料として染料をそのまま又は他の半導体と共に含む集積半導体回路の一部として、化学発光システムにおいて、発光免疫アッセイ又は他の発光検出法において、ハイライトインキとして、色素レーザーにおける光学貯蔵媒体として、及びレオロジー改善剤としての用途。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、一般式(I) :

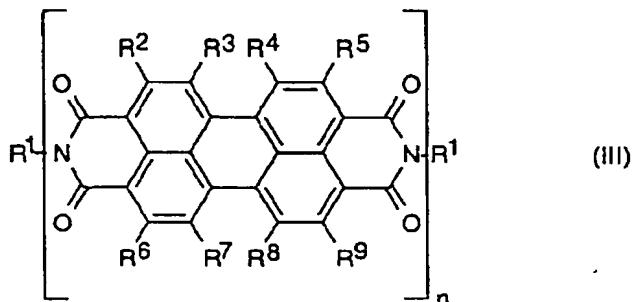
【0002】

【化10】



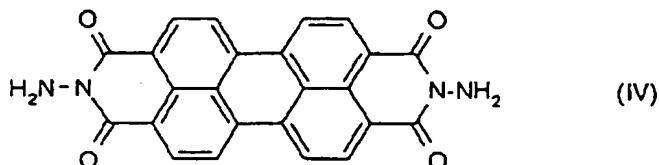
【0003】【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は、同一又は異なり、それぞれ、水素、又はこれらの基の1~9個は、非置換若しくは置換炭素環式芳香族基、非置換若しくは置換複素環式芳香族基、ハロゲン、非置換若しくは置換の、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、-OR<sup>10</sup>、-CN、-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-COR<sup>13</sup>、-NR<sup>14</sup>COR<sup>13</sup>、-NR<sup>10</sup>COOR<sup>13</sup>、-NR<sup>10</sup>CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-NHSO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>、-SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>、-SOR<sup>13</sup>、-SO<sub>2</sub>OR<sup>13</sup>、-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>、-N=NR<sup>15</sup>、-OCOR<sup>13</sup>及び-OCONHR<sup>13</sup>(ここで、R<sup>13</sup>は、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、又は非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ置換ベンジルであるか、又は5~7員環の複素環基であり、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、それぞれ、互いに独立して、水素；非置換若しくはシアノ若しくはヒドロキシ基置換C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル；C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-シクロアルキル；C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール若しくは5~7員環のヘテロアリールであるか；又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は、一緒に、又は、場合により、他の基；R<sub>2</sub>~R<sub>9</sub>の少なくとも一つと共に、5-若しくは6-員

環の炭素環又は複素環を形成し、R<sub>10</sub>は、水素、C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>3</sub>—～C<sub>24</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリール又は5—～7—員環のヘテロアリールであり、R<sub>14</sub>は、水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシカルボニル置換C<sub>1</sub>—C<sub>18</sub>アルキル；C<sub>3</sub>—～C<sub>24</sub>シクロアルキル；C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ置換C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリールであるか；又は5—～7—員環の複素環であり、そしてR<sub>15</sub>は、カップリング成分の基であるか、又は、非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルコキシ置換C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリールである)よりなる群から選ばれる基であり、2個の隣接する基は一緒になって炭素環又は複素環を形成してもよいが、但しR<sub>1</sub>は—NH<sub>2</sub>ではない]のペリレンヒドラジドイミドに関する



【0008】のペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミド、及び化合物I、II及びIIIの製造方法、並びにそれらの着色料としての用途に関する。

【0009】アルデヒド及びケトンの誘導体化、例えばオキシム、セミカルバゾン又はフェニルヒドラジンの形成には、多くの確立した方法が使用され、これらの誘導体の融点は独特な特徴を有している。試薬として2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンの使用は、第一に、アルデヒド及びケトンのジニトロフェニルヒドラジンが、特徴的な融点を有し、極めて結晶性がよく、したがって精製が容易であるのみならず、典型的な固有の色調を有する以外に、置換基の作用によって変化する理由から、顕著な利点がある(参照: Organikum, 5th edition, VEB Berlin 1965)。固有の色調は、R<sub>f</sub>値によって、薄層クロマトグラフィによる誘導体の簡単な同定に用いられ、



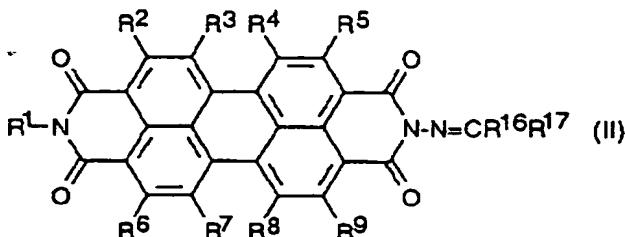
【0013】の既知の染料(RN 49546-23-8)(参考: Organikum, 5th edition, VEB Berlin 1965及びH. Langhals in Heterocycles 40 (1995) 477)は、きわめて難溶性であり、顔料の特性を備えているので、問題にしている目的には全く適していない。

する。

【0004】この発明は、また、一般式(II) :

【0005】

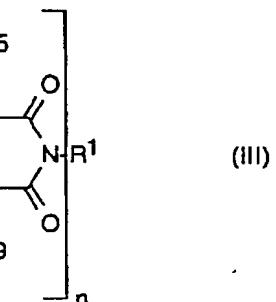
【化11】



【0006】のペリレンヒドラゾン、式(III) :

【0007】

【化12】



構造の補助的な確認手段となる。物質の色調は、少量での検出を可能にするが、検出感度における一層の向上は、複雑な混合物の検討で特に望ましい。

【0010】ペリレン染料、特にペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドは、溶液中で高い量子收率(通常、ほぼ100%)で蛍光を発し、耐光性が優れ、100, 000に近い高いモル吸光係数を有し、そのために、染料の蛍光による検出は非常に鋭敏である。

【0011】遊離のアミノ基を有するペリレン染料についての研究は、ほとんど行われていなかった。一般式(IV) :

【0012】

【化13】

【0014】着色剤の溶解性のような性質は、一般に、窒素原子上の置換基によって制御されるが、これによって、例えばUV/VISスペクトルによって検出されるスペクトルの性質は、通例、ほとんど影響を受けない。これが、問題にしているイミド窒素原子の最高被占分子軌

道（HOMO）及び最低被占分子軌道（LUMO）における軌道節に起因することは、*Heterocycles* 40 (1995) 477で論じられている。長波の極大吸収は、85,000～95,000の範囲で一般にモル吸光係数を有する526 μmに見られる。

【0015】各種のペリレンビスイミド類のUV／可視スペクトルの類似性は、一般に、多くの用途、例えば分析法でのトレーサー実験において極めて望ましいが、他方、スペクトルが特殊な必要条件に適応ができないのは望ましくない。

【0016】EP-A-711,812は、ペリレン単位が炭素環式又は複素環式芳香族基によって結合されている二、三、及び四一発色団のペリレン染料類を記載している。

【0017】それ故に、本発明の基礎をなす問題は、上記の不利を持たないペリレン誘導体を製造することである。特に、試薬としてカルボニル化合物の検出に適し、易溶性で入手の容易なアミノ誘導体を提供することである。加えて、既知のペリレン誘導体のスペクトル性質と明らかに異なるスペクトルを有する、ペリレン誘導体を利用可能にすることである。更に、いくつかのペリレン塩基単位を、適切なイミド窒素原子を経て直接にカップリングさせて、UV／可視スペクトルを改質することを可能にすることである。

【0018】かくして、この発明のペリレンヒドラジドイミドⅠを発見した。

【0019】ペリレンヒドラゾンⅡ、ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸ビスイミドⅢ、及び、それらの製造法、並びに、とりわけ、着色剤としてのそれらの用途も見出された。

【0020】非置換若しくは置換炭素環式芳香族基としては、好適に、一つの環当たり5～7個の炭素原子を有する、一一～四一環式、特に単環又は二環式基、例えばフェニル、ジフェニル又はナフチルから選ばれることができる。

【0021】非置換若しくは置換複素環式芳香族基としては、好適に、5～7個の環原子を有する一一～三一環式基から選ばれることができる。基が少なくとも一つ又は一つ以上の複素環よりなる場合、少なくとも一つの融合したベンゼン環を含んでもよい。例としては、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イソキノリル、クマリニル、ベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾキサゾリル、ジベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、インダゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリダジニル、シノリル、キナゾリル、キノキサリル、フタラジニル、フタラジンジオニル、フタルイミジル、クロモニル、ナフトラクタミル、ベンゾピリドニル、o-スルホベンズイミジル、マレイミジル、ナフ

チリジニル、ベンズイミダゾロニル、ベンゾキサゾロニル、ベンゾチアゾロニル、ベンゾチアゾリニル、キナゾロニル、ピリミジル、キノキサロニル、フタラゾニル、ジオキサビリミジニル、ピリドニル、イソキノロニル、イソチアゾリル、ベンズイソキサゾリル、ベンズイソチアゾリル、インダゾロニル、アクリジニル、アクリドニル、キナゾリンジオニル、ベンゾキサジンジオニル、ベンゾキサジノニル及びフタルイミジルが挙げられる。

【0022】好ましい実施態様において、炭素環式及び／又は複素環式芳香族基は、通常の置換基、特に、化合物を水溶性に変えない置換基によってモノー又はポリー置換される。置換基を以下に例示する：

【0023】・ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又は沃素、好適には塩素；

【0024】・シアノ基—CN；

【0025】・非置換又は置換されたC1-C18アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC1-C12アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘブチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘブチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特にC1-C8アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘブチル、n-オクチル、3-ペンチル、4-ヘブチル、3-ヘキシル又は3-ヘブチル、より特にC1-C4アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル；該アルキル基は、一般に親水性を増加しない以下の基：フッ素、シアノ、-OCOR13、-OR11、-OCOOR13、-CON(R11)(R12)又は-OCONHR13(ここで、R13は、C1-C18アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘブチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘブチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル

ル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル；C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えば、フェニル、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル又はナフチル、好適にはフェニル又はナフチル；又は非置換若しくは塩素若しくはフッ素、好適にはフッ素のようなハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくは-O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルによって置換されたベンジル；又は5-~7-員環の複素環基、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イソキノリル又はクマリニルであり、そしてR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、水素、上記のような、非置換若しくはシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、好適にはC<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>アルキル、特にC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキル、より特に、上記のようなC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-~C<sub>24</sub>-シクロアルキル、好適にはC<sub>5</sub>-、C<sub>6</sub>-、C<sub>12</sub>-、C<sub>15</sub>-、C<sub>16</sub>-、C<sub>20</sub>-又はC<sub>24</sub>-シクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、好適には、上記の炭素環式及び複素環式芳香族基から誘導されるアリール又はヘテロアリール、特に、非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシによって置換されたフェニル、又はR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は一緒に、又は、場合により、他の基：R<sub>2</sub>~R<sub>9</sub>の少なくとも一つと共に、5-又は6-員環又は複素環、例えば、ピリジン、ピロール、フラン又はピラン環を形成し；好ましい基：OR<sub>11</sub>は、ヒドロキシ、-O-メチル、-O-エチル、-O-イソブロピル、-O-イソブチル、-O-フェニル及び-O-2,5-ジ-tert-ブチルフェニル；そして好ましい基：CON(R<sub>11</sub>)(R<sub>12</sub>)は、-CONH<sub>2</sub>、-CONMe<sub>2</sub>、-CONEt<sub>2</sub>、-CON(isoPr)<sub>2</sub>、-CON(isoBu)<sub>2</sub>、-COPh<sub>2</sub>及び-CON(2,5-ジ-tert-ブチルフェニル)<sub>2</sub>である)により置換されていることができる。

【0026】もう一つの好ましい実施態様において、モノー又はジーアルキル化アミノ基、ナフチルなどのようなアリール基、特に、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニル、又は複素環式芳香族基、例えば、2-チエニル、2-ベンゾキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンズイミダゾリル、6-ベンズイミダゾロニル、2-、3-若しくは4-ピリジニル、2-、4-若しくは6-キノリル又は1-、3-、4-、6-若しくは8-イソキノリル基は、アルキル基の置換基として用いられる。

【0027】上記の置換基自体がアルキルを含む場合、

そのアルキルは、分岐状又は非分岐、好適には1~18個、特に1~12個、より特に1~8個、非常に特に1~4個の炭素原子を含む。非置換アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル及び3-ウンデシルが挙げられる。置換されたアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル及びベンジルが挙げられる。

【0028】-OR<sub>10</sub>、ここで、R<sub>10</sub>は、水素、R<sub>13</sub>で定義したものと同義であり、それ故に上記の好ましい変化形を含むC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-~C<sub>24</sub>-シクロアルキル、好適には、C<sub>5</sub>-、C<sub>6</sub>-、C<sub>12</sub>-、C<sub>15</sub>-、C<sub>16</sub>-、C<sub>20</sub>-又はC<sub>24</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えば、ナフチル又はフェニル、好適には非置換フェニル若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシで置換されたフェニル、又は5-~7-員環のヘテロアリールである。R<sub>10</sub>の好ましい基の例としては：メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、o-、m-及びp-クロロフェニル、o-、m-及びp-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロペニタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサン、シクロテトラコサニル、チエニル及びピラニルメチルが挙げられ；好ましい-OR<sub>10</sub>は、ヒドロキシ、メトキシ、-O-エチル、-O-イソブロピル、-O-イソブチル、-O-フェニル及び-O-2,5-ジ-tert-ブチルフェニルである；

【0029】-NR<sub>11</sub>R<sub>12</sub>、ここで、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、上記と同義である。好ましい基の例としては：アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、2-ヒドロキシプロピルアミノ、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ、シクロペンチ

ルアミノ、シクロヘキシリアミノ、シクロドデシルアミノ、シクロペンタデシルアミノ、シクロヘキサデシルアミノ、シクロエイコサニルアミノ、シクロテトラコサニルアミノ、フェニルアミノ、N-メチルフェニルアミノ、ベンジルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジル及びモルホリルが挙げられる；

【0030】 $\cdot -COR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。好ましい基R<sub>13</sub>の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシリ、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシリ、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、o-、m-及びp-クロロフェニル、o-、m-及びp-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシリ、シクロドデシル、シクロペンタデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル及びフルフリルが挙げられる；

【0031】 $\cdot -NR_{14}COR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義であり、R<sub>14</sub>は水素；非置換若しくはシアノ、ヒドロキシ若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシカルボニル基によって置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル；C<sub>3</sub>-～C<sub>24</sub>-シクロアルキル；C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアリール；非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ基で置換されたC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール；又は5-～7-員環の複素環、そしてアルキル、アルコキシ、アリールなどのような個々の基は、これらの基に上記で与えられた意義を有し、それ故に与えられた好適な意義の範囲を含んでいる。以下の基が、例として挙げられる：アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、p-クロロベンゾイルアミノ、p-メチルベンゾイルアミノ、N-メチルアセトアミノ、N-メチルベンゾイルアミノ、N-スクシンイミド、N-フタルイミド及びN-(4-アミノ)フタルイミド；

【0032】 $\cdot -NR_{10}COOR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>及びR<sub>10</sub>は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる： $-NHCOOCH_3$ 、 $-NHCOOC_2H_5$ 及び $-NHCOOC_6H_5$ ；

【0033】 $\cdot -NR_{10}CONR_{11}R_{12}$ 、ここで、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド及びN,N'-2',4'-ジメチルフェニルウレイド；

【0034】 $\cdot -NHSO_2R_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記

と同義である。以下の基は、例として挙げられる：メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、p-トリルスルホニルアミノ及び2-ナフチルスルホニルアミノ；

【0035】 $\cdot -SO_2R_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル及び2-ナフチルスルホニル；

【0036】 $\cdot -SOR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。フェニルスルホキシジル基が例として挙げられる。

【0037】 $\cdot -SO_2OR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。基：R<sub>13</sub>の例としては：メチル、エチル、フェニル、o-、m-及びp-クロロフェニル、o-、m-及びp-メチルフェニル及び1-及び2-ナフチルが挙げられる；

【0038】 $\cdot -CONR_{11}R_{12}$ 、ここで、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-フェニルカルバモイル、N-1-ナフチルカルバモイル及びN-ピペリジルカルバモイル；

【0039】 $\cdot -SO_2NR_{11}R_{12}$ 、ここで、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、上記と同義である。以下の基は、例として挙げられる：スルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-メチル-N-フェニルスルファモイル及びN-モルホリルスルファモイル；

【0040】 $\cdot -N=NR_{15}$ 、ここで、R<sub>15</sub>は、カップリング成分の基、又は非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニルであり、ハロゲン及びアルキルは、上記と同義である。R<sub>15</sub>の定義におけるアルキルは、上記の好適な炭素原子数を有する。R<sub>15</sub>の例としては：アセトアセトアリード、ピラゾリル、ピリドニル、o-及びp-ヒドロキシフェニル、o-ヒドロキシナフチル、p-アミノフェニル及びp-N,N-ジメチルアミノフェニル基が挙げられる；

【0041】 $\cdot -OCOR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。基：R<sub>13</sub>の例としては：メチル、エチル、フェニル及びo-、m-及びp-クロロフェニルが挙げられる；

【0042】 $\cdot -OCONHR_{13}$ 、ここで、R<sub>13</sub>は上記と同義である。基：R<sub>13</sub>の例としては：メチル、エチル、フェニル、及びo-、m-及びp-クロロフェニルが挙げられる；

【0043】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素又は沃素、好適にはフッ素又は塩素が用いられる。

【0044】非置換若しくは置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>ア

ルキルとしては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC1-C12アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特にC1-C8アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、3-ペンチル、4-ヘプチル、3-ヘキシル又は3-ヘプチル、より特にC1-C4アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルが用いられる；該アルキル基は、一般に、親水性を増加しない以下の基：例えば、フッ素、ヒドロキシ、シアノ、-OCOR<sup>13</sup>、-OR<sup>11</sup>、-OCOOR<sup>13</sup>、-CON(R<sup>11</sup>) (R<sup>12</sup>) 又は-OCOCONHR<sup>13</sup> (ここで、R<sup>13</sup>は、C1-C18アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適にはC1-C12アルキル、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル；C6-C10アリール、例えば、フェニル又はナフチル、好適にはナフチル；又は非置換若しくはハロゲン、例えば、塩素若しくはフッ素、好適にはフッ素、C1-C4アルキル若しくは-O-C1-C4アルキルによって置換されたベンジル；又は5-~7-員環の複素環基、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イ

ソキノリル又はクマリニルであり、そしてR<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、水素、上記のような、非置換若しくはシアノ基若しくはヒドロキシ基で置換されたC1-C18アルキル、好適にはC1-C12アルキル、特にC1-C8アルキル、より特に、上記のようなC1-C4アルキル、C3-~C24-シクロアルキル、好適にはC5-、C6-、C12-、C15-、C16-、C20-又はC24-シクロアルキル、アリール又はヘテロアリール、好適には、上記の炭素環式及び複素環式芳香族基から誘導されるアリール又はヘテロアリール、特に、非置換若しくはハロゲン、C1-C4アルキル若しくはC1-C4アルコキシによって置換されたフェニル、又はR<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は、一緒に、又は、場合により、他の基：R<sup>2</sup>-R<sup>9</sup>の少なくとも一つと共に、5-又は6-員環又は複素環、例えば、ピリジン、ピロール、フラン又はピラン環を形成する)によって置換され得る。

【0045】もう一つの好ましい実施態様において、アルキル基の置換基として、モノ-若しくはジーアルキル化アミノ基、ナフチルのような、又は特に、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-0-アルキルによって置換されたフェニルのようなアリール基、又は2-チエニル、2-ベンゾキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンズイミダゾリル、6-ベンズイミダゾロニル、2-、3-若しくは4-ピリジニル、2-、4-若しくは6-キノリル又は1-、3-、4-、6-若しくは8-イソキノリル基のような複素環式芳香族基が用いられる。

【0046】上記の置換基自体がアルキルを含む場合、そのアルキルは、分岐状又は非分岐、好適には1~18個、特に1~12個、より特に1~8個、非常に特に1~4個の炭素原子を含む。非置換のアルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル及び3-ウンデシルが挙げられる。置換されたアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル及びベンジルが挙げられる。

【0047】基：OR<sup>10</sup>において、R<sup>10</sup>は：水素、又はR<sup>12</sup>で定義したものと同義であり、それ故に上記の好ましい変形を含むC1-C18アルキルが用いられる。R<sup>10</sup>の好ましい基の例としては：メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル；C6-C10アリール、例えば、フェニル又はナフチル、好適にはナフチル；又は非置換若しくはハロゲン、例えば、塩素若しくはフッ素、好適にはフッ素、C1-C4アルキル若しくは-O-C1-C4アルキルによって置換されたベンジル；又は5-~7-員環の複素環基、例えば、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フラニル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、イ

ル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、*o*-、*m*-及び*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-及び*p*-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル並びにピラニルメチルが挙げられる。好ましい基：OR<sup>10</sup>の例は、ヒドロキシ、メトキシ、-O-Eチル、-O-Oイソプロピル、-O-Oイソブチル、-O-Oフェニル及び-O-2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルである；

【0048】-NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>において、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は、上記で定義した基が用いられる。好ましい基：NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>の例としては：アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ、2-ヒドロキシプロピルアミノ、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ、シクロペンチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、シクロドデシルアミノ、シクロペンタデシルアミノ、シクロヘキサデシルアミノ、シクロエイコサニルアミノ、シクロテトラコサニルアミノ、フェニルアミノ、N-メチルフェニルアミノ、ベンジルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジル及びモルホリルが挙げられ、特別な好適性は、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ、ジ-*n*-ペンチルアミノ、ジ-*n*-ヘキシルアミノ、ジ-*n*-ヘプチルアミノ、ジ-*n*-オクチルアミノ及びジ-*n*-ドデシルアミノに与えられる。

【0049】R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は、一緒に、又は、場合により、それぞれの場合に、基：R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>からの他の基の少なくとも一つと共に、一つ以上の5-又は6-員環の、飽和又は不飽和の炭素環又は複素環、例えばピリジン、ピロール、ピペリジン、キノリン又はベンゾキノリジン誘導体を形成することができる。

【0050】-COR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記と同義である基が用いられる。好ましい基：R<sup>13</sup>の例として以下の基：メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、*n*-ヘキシル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル、3-ウンデシル、ヒドロキシメチ

ル、2-ヒドロキシエチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチル、ベンジル、フェニル、*o*-、*m*-及び*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-及び*p*-メチルフェニル、1-及び2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル並びにフルフリルが挙げられる。

【0051】-NR<sup>14</sup>COR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>は、上記と同義であり、R<sup>14</sup>は、水素、非置換若しくはシアノ基、ヒドロキシ基若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシカルボニル基によって置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>シクロアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルアリール、非置換若しくはハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル基若しくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルコキシ基で置換されたC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、又は5-~7-員環の複素環、そしてアルキル、アルコキシ、アリールなどの個々の基は、これらの基に上記で与えられた意義を有し、それ故に与えられた好適な意義の範囲を含んでおり、例えば、*o*-、*m*-若しくは*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-若しくは*p*-メチルフェニル、1-若しくは2-ナフチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル、シクロヘキサデシル、シクロエイコサニル、シクロテトラコサニル、チエニル、ピラニルメチル、ベンジル又はフルフリルである基が用いられる。以下の基は、例として挙げられる：アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、*p*-クロロベンゾイルアミノ、*p*-メチルベンゾイルアミノ、N-メチルアセトアミノ、N-メチルベンゾイルアミノ、N-スクシンイミド、N-フタルイミド及びN-(4-アミノ)フタルイミド。

【0052】-NR<sup>10</sup>COOR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>及びR<sup>10</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：-NHCOOC<sub>H</sub><sub>3</sub>、-NHCOOC<sub>C</sub><sub>2</sub>H<sub>5</sub>及び-NHCOOC<sub>C</sub><sub>6</sub>H<sub>5</sub>。

【0053】-NR<sup>10</sup>CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>基としては、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>及びR<sup>10</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド及びN, N'-2', 4' -ジメチルフェニルウレイド。

【0054】-NHSO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、*p*-トリルスルホニルアミノ及び2-ナフチルスルホニルアミノ。

【0055】-SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル及び2-ナフチルスルホニル。

【0056】-SOR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。フェニルスルホキシジル基が例として挙げられる。

【0057】-CONR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>基としては、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-フェニルカルバモイル、N-1-ナフチルカルバモイル及びN-ピペリジルカルバモイル。

【0058】-SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>基としては、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。以下の基が、例として挙げられる：スルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル、N-メチル-N-フェニルスルファモイル及びN-モルホリルスルファモイル。

【0059】-N=N R<sup>15</sup>基としては、R<sup>15</sup>がカップリング成分の基、又は、非置換若しくはハロゲン、アルキル若しくは-O-アルキルによって置換されたフェニル基であり、ハロゲン及びアルキルは、上記で定義された意義を有する基が用いられる。R<sup>15</sup>の定義におけるアルキルは、上記の好適な炭素原子数を有する。R<sup>15</sup>の例としては：アセトアセトアリーリド、ピラゾリル、ピリドニル、o-及びp-ヒドロキシフェニル、o-ヒドロキシナフチル、p-アミノフェニル及びp-N、N-ジメチルアミノフェニル基が挙げられる。

【0060】-OCOR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。基R<sup>13</sup>の例としては：メチル、エチル、フェニル並びにo-、m-及びp-クロロフェニルが挙げられる。

【0061】-OCONHR<sup>13</sup>基としては、R<sup>13</sup>が上記で定義された意義を有する基が用いられる。基：R<sup>13</sup>の例としては：メチル、エチル、フェニル並びにo-、m-及びp-クロロフェニルが挙げられる。

【0062】特に好ましいペリレンヒドラジドイミドIは、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>が水素であり、R<sup>1</sup>が第二級アルキル基、例えば1-(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキル)-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキル、特に、R<sup>1</sup>基が「末端が二股に割れた構造」、例えば、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロイル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル、又は芳香族基、特にフェニル基、より特にC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル-置換のフェニル、例えば2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル若しくは2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルを有するペリレンヒドラジドイミドである。

【0063】特に、R<sup>1</sup>=1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチ

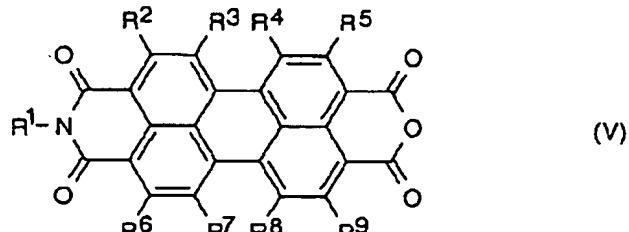
ル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル又は2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルの化合物は、優れた溶解性が抜群であり、その溶解性は、第二級アルキル基の鎖の長さが増加するにつれて増加するが、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル基を有する化合物は、アルキル化合物よりも明瞭に溶解性が劣っている。第二級アルキル化合物の融点は、鎖の長さが増加するにつれて低下する。モル吸光係数は、約80, 000の領域にあり；特に、2, 5-ジ-tert-ブチルフェニル誘導体は、84, 500のモル吸光係数を有する。

【0064】特徴的に、本発明のペリレン誘導体Iは、溶液中で如何なる蛍光も示さない。いくつかのテストでこれまでに観察された極めて弱い強度の蛍光は、多分、極めて僅かな痕跡量の副生成物に帰因するものであり、その含量は、通常の他の方法では相当に検出限界以下である。これは、光励起後、電子が遊離のアミノ基からペリレン発色団に移行し、蛍光の消光を生じる事実に帰因するものであろう。この問題への手がかりは、電子移動がプロトン化又はアシル化によって妨げられるので、それらによって、強い蛍光が誘導される事実であろう。

【0065】本発明のペリレンヒドラジドイミドIは、一般式(V)：

【0066】

【化14】



【0067】のペリレン無水物イミドを、ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物、例えばヒドラジン水和物、又はヒドラジン硫酸塩、ヒドラジンモノ-若しくはジ-塩酸塩若しくはヒドラジンリン酸塩のようなヒドラジン付加体、好適にはヒドラジン水和物と反応させて好適に得られる。

【0068】好適に、反応は、80～200°C、特に100～130°Cの範囲の反応温度で行われる。これまでになされた観察は、反応の成功が、選ばれる圧力範囲には無関係であることを示している。簡単のために、反応は、10kPaに下げた低圧又は10MPa以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は、好適には、30分間～1時間の範囲で選ばれる。更に、反応は、好適には、塩基性の有機溶媒、好適には窒素を含む複素環、例えばイミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール又はジエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われ

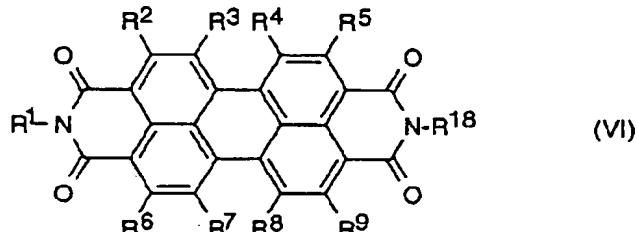
る。

【0069】好ましい実施態様において、反応は、保護ガス雰囲気下に行われる。適切な保護ガスとしては、例えば窒素、及びヘリウム又はアルゴンのような希ガスが挙げられる。

【0070】ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物は、通常、過剰、ペリレン無水物イミドVに基づいて、好適には2~10倍の過剰、特に2~3倍の過剰で用いられる。

【0071】ペリレン無水物イミドVは、既知であるか、又は既知の方法によって、例えば適切な二無水物から製造される。いくつかの化合物は、例えば、Chem. Ber. 124(1991)529に報告されている。

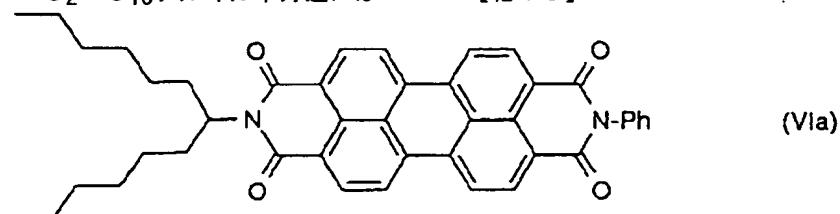
【0072】反応を、亜鉛化合物、特に水溶性の亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛又は塩化亜鉛の存在下に行なうことは一層好都合である。亜鉛化合物に対するペリレンヒドラジドイミドのモル比は、一般に、10:1~1:1の範囲で選ばれ、好適には2:1である。



【0077】(式中、R<sup>18</sup>は、R<sup>1</sup>と同義を有するが、R<sup>1</sup>及びR<sup>18</sup>は、同時に同じ置換を有することは必ずしも必要としない)のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドがヒドラジン分解を受ける、ペリレン誘導体Iのもう一つの製法にも関する。

【0078】式(VI)のペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドは既知であるか又は、既知の方法によって、例えば、相当する二無水物又はペリレン無水物イミドから製造される。

【0079】好ましいビスイミドVIは、R<sup>1</sup>が既に定義された脂肪族基、特に第二級アルキル基、例えば1-(C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキル)-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>アルキル；好適には



【0081】の化合物が例として挙げられる。

【0082】ヒドラジン分解において、好適には、芳香族基は、-NH<sub>2</sub>基によって置換される。

【0083】反応は、化学量論的に行われる。一般に、過剰のヒドラジン又は既に記載したヒドラジンを生成する化合物、好適にはヒドラジン水和物を用いて行われ、ヒドラジンに対する化合物VIのモル比は、好適に、1:

【0073】本発明のペリレン誘導体Iは、常法、例えばクロマトグラフィ又は抽出再結晶によって精製されて単離される。一般に、ペリレン誘導体Iは、特に、ペリレン誘導体Iが、通常、蛍光性の二次的生成物類を含まないので、次の反応に直接使用される。

【0074】分析的に純粋な標品を製するには、ペリレン誘導体Iは、更に、シクロヘキサンのような溶媒から抽出再結晶される。しかしながら、このような方法は、少量の蛍光性分解物を生じる可能性がある。このような分解物は、一般に、元素分析及び吸光係数の測定に全く有意でないけれども、ペリレン誘導体Iがカルボニル試薬として用いられる場合、場合によっては、分解物の顕著な蛍光の理由で面倒なことがある。それ故に、ペリレン誘導体Iをクロマトグラフィだけで精製するのが好ましい。

【0075】本発明は、一般式(VI)：

【0076】

【化15】

R<sup>1</sup>は、1-メチルエチル、1-エチル-n-ブロイル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル及び1-n-ノニル-1-n-デシルのような基によって表される「末端が二股に割れた構造」を有し、そして、R<sup>18</sup>は芳香族基、好適には、R<sup>1</sup>に既に定義された炭素環式芳香族基であるビスイミドである。R<sup>18</sup>は、特にC<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>アリール、例えばフェニル又はナフチル、より特にフェニルである。式(VIa)：

【0080】

【化16】

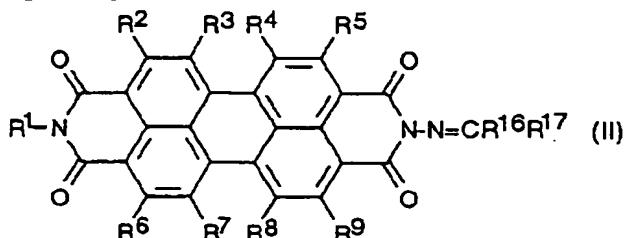
10~1:100である。反応温度は、一般に、50~100°Cの範囲で選ばれ、選ばれる反応圧は、好都合には大気圧である。好ましい実施態様において、ヒドラジン分解は、高沸点アミンのような溶媒、例えばキノリン又はイミダゾール、又は第三級アルコール、好適にはtert-ブチルアルコール中で行われる。反応時間は、一般に4~20時間である。後処理は、通常、反応混合物を

過剰の水で1~4時間処理することによって行われる。所望により、得られた生成物は、例えば濃過によって溶媒が除去され、水洗され、例えば90~140°Cの範囲の温度で乾燥され、更にクロマトグラフィによって精製される。

【0084】本発明は、一般式 (II) :

【0085】

【化17】



【0086】(式中、基: R1~R9は、上記と同義であり、R16及びR17は、同一又は異なり、基: R2~R9に与えられた意義を有する)の蛍光性ペリレンヒドラゾンにも関する。

【0087】好ましいペリレンヒドラゾン (II) は、R2、R3、R4、R5、R6、R7、R8及びR9が水素であり、R1が、第二級アルキル基、例えば1-(C1-C9アルキル)-C2-C10アルキル、特に、R1基は「末端が二股に割れた構造」、例えば、1-メチルエチル、1-エチル-n-ブロイル、1-n-ブロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル、1-n-ノニル-1-n-デシル、又は芳香族基、特にフェニル基、より特にC1-C6アルキル置換のフェニル、例えば2,6-ジ-tert-ブチルフェニル又は2,5-ジ-tert-ブチルフェニルを有し、そしてR16及びR17は、同一又は異なり、非置換又は置換されたC1-C18アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、好適には、C1-C12アルキル、例えば、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、3-ペンチル、4-ヘプチル、5-ノニル、6-ウンデシル、7-トリデシル、3-ヘキシル、3-ヘプチル、3-ノニル又は3-ウンデシル、特に、C1-C8アルキル、例えばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル

ル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、n-ヘプチル、n-オクチル、3-ペンチル、4-ヘプチル、3-ヘキシル又は3-ヘプチル、又はクロロメチル; C2-C8アルケニル、例えば、エテニル、n-ブロペニル、イソブロペニル、n-ブタ-1-エニル、2-メチルプロパー-1-エニル、n-ペンタ-1-エニル、n-ヘキサ-1-エニル、n-ヘプタ-1-エニル又は1-オクタ-1-エニル、好適には、2-メチルブロパー-1-エニル; 非置換若しくはC1-C4アルコキシ置換のC6-C10アリール、例えば、フェニル、ナフチル、4-メトキシフェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フラン-2-イル又はテトラヒドロフラン-2-イル; R16及びR17は、特に、それらに結合している炭素原子と一緒に、5-又は6-員環、例えば、シクロペンチル又はシクロヘキシル環を形成し; R16は、より特に、フェニル、4-メトキシ、フラン-2-イル、クロロメチル、メチル、n-ブチル、n-ヘキシル又は2-メチルブロパー-1-エニル、そしてR17は、水素、メチル又はエトキシであるペリレンヒドラジドである。

【0088】本発明のペリレンヒドラゾンIIは、ペリレンイミドIをカルボニル化合物: R16R17COと反応させて好適に得られる。

【0089】適切なカルボニル化合物は、原則的に、ペリレンヒドラジドIのNNH<sub>2</sub>基とシップ塩基を形成し得るいずれかの化合物、好適には、シクロヘキサンのような脂肪族ケトン、メチルオキシドのようなα, β-不飽和ケトン、アルデヒド、特に芳香族アルデヒド、例えば、アセトアルデヒド、n-ペンタナール又はn-オクタナール、又はエチルクロロホルムート若しくはメチルクロロホルムートのようなエステル、より特に、R16及びR17は上記で定義した基を含むカルボニル化合物である。

【0090】カルボニル化合物に対するペリレンヒドラジドのモル比は、一般に、10:1~0.1:1の範囲で選ばれる。

【0091】反応は、一般に、20~150°C、特に40~100°C、より特に50~75°Cの範囲の温度で行われる。特に好ましい実施態様において、反応は55~65°C、特に大気圧で沸騰するクロロホルム中(約60°C)で行われる。

【0092】適切な場合には、反応は、反応に悪影響を及ぼさない通常の不活性溶媒、例えば塩素化炭化水素、例えばクロロホルム若しくは1,1,2,2-テトラクロロエタン又はテトラヒドロフラン中で行われる。用いる溶媒の量は、一般に重要ではない。

【0093】反応の時間は、一般に、主として選ばれる反応温度に異なるが、好適には5~60分間の範囲である。

【0094】好適には、生成物は、クロマトグラフィによって精製され、単離される。

【0095】ペリレンヒドラジドIIのUV／可視スペクトルは、一般に、既知のペリレン染料のそれに非常に類似している。これまでになされた観測による吸収及び蛍光帯は、通常の波長範囲であり、吸光係数は、一般に、87,000～92,000である。

【0096】本発明のもう一つの実施態様において、UV／可視スペクトルの類似性は、誘導体化に関係なく、如何なるカルボニル化合物に対しても、原則として同じスペクトル範囲での測定が可能なので分析の目的に用いられる。

【0097】それ故に、本発明のもう一つの実施態様は、カルボニル化合物をヒドラジドと反応させることによるカルボニル化合物の同定法に関し、この方法は、本発明のペリレンヒドラジドイミドIを、カルボニル化合物：R<sub>16</sub>R<sub>17</sub>COと反応させ、得られたペリレンヒドラゾンIIを、分光学、好適には蛍光分光学、又はクロマトグラフィで分析することである。

【0098】本発明は、カルボニル化合物を同定する試薬としてのペリレンヒドラジドイミドIの用途にも関する。

【0099】特に好ましい実施態様において、特に純粋なペリレンヒドラジドイミドIは、同定法に用いられる。更に、吸光係数が正確に測定され、各種の濃度を用いて相当する検量線が確認される場合には、特に好都合である。例えば、純粋な形態でのペリレンヒドラゾンIIを製造する最善の結果は、カルボニル化合物をそのまま反応させ、過剰なカルボニル化合物を蒸留によって除去することによって達成される。脂肪族ケトン、例えばシクロヘキサン、アルデヒド、α, β-不飽和ケトン、例えばメチルオキシド、及び芳香族アルデヒド、例えばベンズアルデヒド及びアニスアルデヒドの誘導体化は、一般に、この方法で達成される。

【0100】通常、僅か数分後に、アルデヒド及びケトンの陽性の検出法として蛍光が観測され、特に、視覚によるブランク標品との比較によって、好都合には市販のUV蛍光ランプ（水銀蒸気ランプの365nm線）を使用して、蛍光は特に十分に検出される。反応は、一般に、例えば1時間に反応時間を延長することによって完了される。

【0101】蛍光は、一般に、プロトン化によって誘導されるので、プロトンを実際に検出することを望まない限り、全ての試薬は、好適には酸を含むべきでない。それ故に、本発明の別の実施態様は、プロトン性の酸の検出法に関し、ペリレンヒドラジドIはプロトン性の酸と接触され、反応生成物は、蛍光分光学又はクロマトグラフィによって分析される。好ましいプロトン性の酸は、鉱酸、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、及びスルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸及びトルエ

ンスルホン酸、そしてまた、脂肪族、芳香族又はポリ塩基性カルボン酸、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、安息香酸及びクエン酸である。

【0102】一般に、アシル化剤は、本発明のペリレンヒドラジドイミドIと、同様に反応することが可能なので、用いる基質には、酸塩化物又は無水物のようなアシル化剤を含まないことが、カルボニル化合物及びプロトン性の酸の検出には好都合である。したがって、本発明のもう一つの実施態様は、アシル化剤の検出法に関し、ペリレンヒドラジドイミドIをアシル化剤と接触させ、反応生成物はクロマトグラフィ又は蛍光分光学によって分析される。

【0103】カルボニル化合物の検出に関する好ましい実施態様において、存在するいずれかのアシル化剤は、それ自体が公知の方法で加水分解され、アルデヒド又はケトンとの混合物であるカルボニル化合物は定性的に同定される。

【0104】カルボン酸エステルは、アルデヒド及びケトンよりもペリレンヒドラジドイミドIとの反応が遅いので、カルボン酸エステルはカルボニル化合物の定性的な同定を妨げない。

【0105】本発明の検出法で形成されるペリレンヒドラゾンIIは、それらのR<sub>f</sub>値によって、好適にはクロマトグラフィ、特に薄層クロマトグラフィ又はHPLC（高速液体クロマトグラフィ）によって、一般に高度な検出感度で同定される。薄層クロマトグラフィを用いて、複雑な混合物中のいくつかのカルボニル化合物が同時に検出可能であることも見出されている。これは、例えば新規な天然の基質を同定するのに興味がある。それ故に、本発明は、カルボニル化合物を含む混合物をペリレンヒドラジドイミドIと反応させ、反応混合物がクロマトグラフィで後処理される混合物中に存在する一つ以上のカルボニル化合物の同時検出法にも関する。

【0106】アルデヒド及びケトンが、ペリレンヒドラジドイミドIに関して、化学量論の量以下で用いられる場合、カルボニル化合物の割合が増加するにつれて、蛍光強度における増加が見られることも分っている。検量線を用いて、当該のカルボニル化合物、プロトン性の酸及び当該のアシル化剤の量を決定することが可能である。本発明の定量的検出法は、非揮発性のアルデヒド及びケトンの場合に特に用いられる。それ故に、本発明の別の実施態様は、個々の場合に得られるペリレンヒドラゾンIIの蛍光強度を決定することによる、カルボニル化合物、プロトン酸及びアシル化剤の定量分析に関する。

【0107】最終的に、本発明のペリレン誘導体I及びIIは、金属塩、例えばマグネシウム及びアルミニウムの硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩及び過塩素酸塩と安定で着色した錯体を形成することが見出された。したがって、本発明のもう一つの実施態様は、金属塩とペリレンヒドラジドイミドI又はペリレンヒドラゾンIIとの反応によって

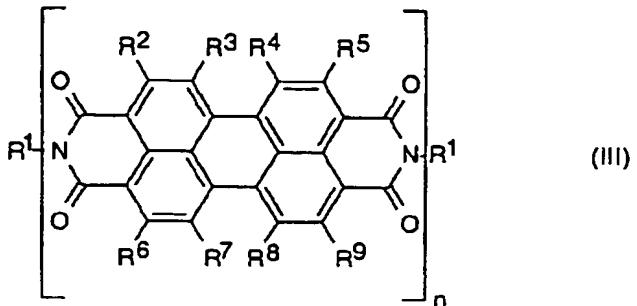
得られる金属錯体、金属塩の検出法、金属イオンの検出における、本発明のペリレン誘導体I及びIIの用途、並びに金属を含む着色剤の製造におけるペリレン誘導体I及びIIの用途、特に蛍光性の金属を含む着色剤の製造に

おけるペリレンヒドラゾンIIの用途に関する。

【0108】もう一つの実施態様は、式(III)：

【0109】

【化18】

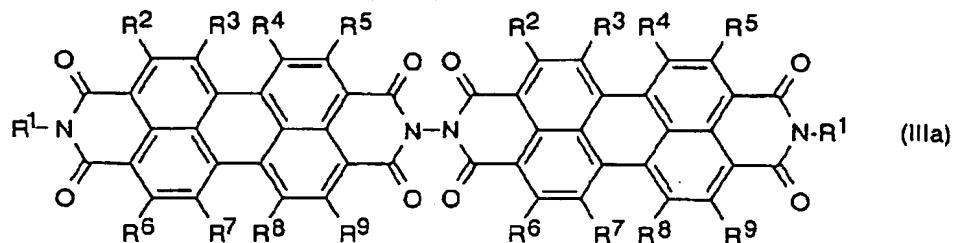


【0110】(式中、nは、2又は3である)のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIIに関する。

【化19】

【0112】

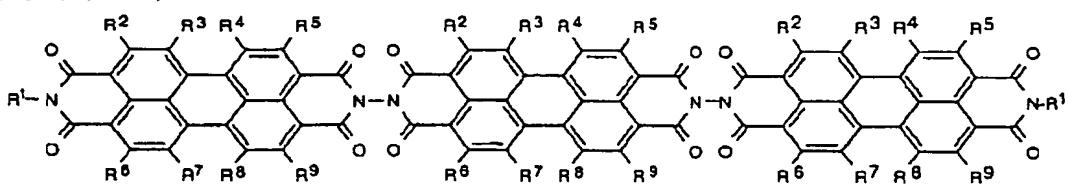
【0111】好ましいペリレンビスイミドIIIは、式(I)



【0113】(式中、nは、2である)の二発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIIIa及び式(IIIb)：

【0114】

【化20】



(IIIb)

【0115】(式中、nは3である)の三発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIIIbであり、特にR2, R3, R4, R5, R6, R7, R8及びR9が水素であるペリレンビスイミドである。

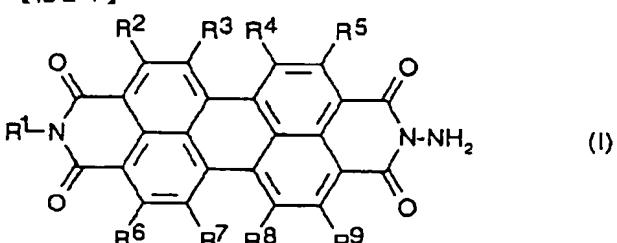
2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル又は2, 5-ジ-tert-ブチルフェニルを有するペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドである。

【0116】特に好ましい二-及び三-発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIIIは、R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8及びR9が水素であり、R1が1-(C1-C9アルキル)-C2-C10アルキルのような第二級アルキル基、特に基R1が、1-メチルエチル、1-エチル-n-プロピル、1-n-プロピル-n-ブチル、1-n-ブチル-n-ペンチル、1-n-ヘキシル-1-ヘプチル、1-n-ヘプチル-1-n-オクチル、1-n-オクチル-1-n-ノニル又は1-n-ノニル-1-n-デシルのような「末端が二股に割れた構造」、又は芳香族基、特にフェニル基、より特にC1-C6アルキル置換のフェニル、例えば

【0117】本発明の二発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIIIaは、本発明のペリレンヒドラゾンIIの：

【0118】

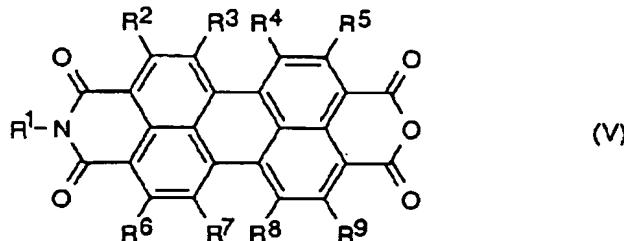
【化21】



【0119】を、式(V)：

【0120】

【化22】



【0121】のN-置換ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-ビスイミドVと反応させることによって好適に得られる。

【0122】特に好ましい実施態様において、反応は、塩基性の有機溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、イミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレンギリコール若しくはジエチレンギリコールのようなグリコールの存在下に行われる。

【0123】一般に、反応は、80～200°C、好適には100～150°C、特に130～150°Cの範囲の反応温度で行われる。

【0124】これまでになされた観察は、反応の成功は、圧の範囲の選択に依存しないことを示した。簡単のために、反応は、10kPaに下げた低圧又は10MPa以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧の下で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は30分間～1時間の範囲で好適に選ばれる。

【0125】N-置換ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドVに対するペリレンヒドラジドIのモル比は、一般に、1.25 : 1～0.8 : 1、好適には1.1 : 1～0.9 : 1の範囲で選ばれ；より特に、後処理を容易にするために、化学量論のモル比が選ばれる。

【0126】溶媒の量は、一般に、ペリレンヒドラジドIの1モル当たり0.5～20kgの範囲で選ばれる。

【0127】通常、反応時間は0.5～10時間、好適には1～2時間の範囲で選ばれる。

【0128】好ましい実施態様において、反応は、窒素、ヘリウム又はアルゴン雰囲気のような保護ガス雰囲気下で行われる。

【0129】更に、亜鉛化合物、特に酢酸亜鉛又は塩化亜鉛のような水溶性の亜鉛の塩の存在下に反応を行うのが好都合である。亜鉛化合物に対する式(V)のペリレ

ン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸モノ無水物モノイミドのモル比は、一般に、10 : 1～1 : 1の範囲で選ばれ、好適には2 : 1である。

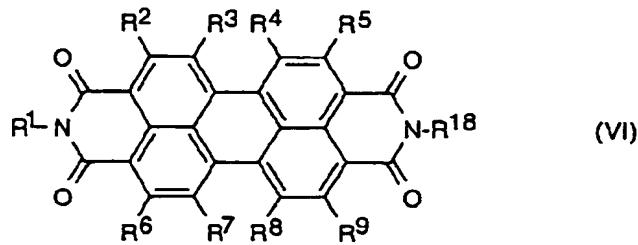
【0130】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、水溶性アルコール、例えばC1-C4アルカノール、好適には、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール又はn-ブタノール、特にエタノールを用い、ペリレンヒドラジドIの1モル当たり、一般には10～50リットル、好適には40～60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、希釈された反応混合物は、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸又はリン酸のような鉱酸を用いて、常法により、7以下、好適には6以下、特に3以下のpHまで酸性にされる。特に好ましい実施態様において、ペリレンヒドラジドIの1モル当たり、2N酸の100～200リットル、特に150リットルが加えられる。酸性にした後に普通に得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水／メタノールのような水／アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150°Cの温度、又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム/C1-C6アルカノール混液、特にクロロホルム/n-ブタノールを用いて精製される。

【0131】ペリレン誘導体IIIaの製造のための別な方法は、ヒドラジン又はそれらの塩、特に硫酸ヒドラジニウムを用いる、ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドVのヒドラジン分解である。好適には、ヒドラジンによるイミドVの上記の反応と同様に反応は行われ、ヒドラジドIを形成する。より特に、後処理を容易にするために、各成分は化学量論の量が用いられる。ヒドラジン又はヒドラジンを生成する化合物の過剰は、通常、ヒドラジンイミドIを形成するが、化学量論以下の量も許容され、原則として収率のみを低下する。

【0132】ペリレン誘導体IIIaのもう一つの製造法は、一般式(VI)：

【0133】

【化23】



【0134】(式中、R<sup>18</sup>は、R<sup>1</sup>と同義であるが、R<sup>1</sup>とR<sup>18</sup>は、必ずしも同時に同じ置換基を有する必要はない)のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスアミドVIのヒドラジン分解である。

【0135】好ましいビスイミドVIは、既に上記で定義した「末端が二股に割れた構造」を有する化合物であり、化合物VI aは特に好ましい。

【0136】反応は、一般に、化合物VIに対するヒドラジンのモル比を、100 : 1 ~ 1 : 1、好適には70 : 1 ~ 30 : 1、特に60 : 1 ~ 40 : 1の範囲で選択することによって行われる。ヒドラジンの代わりに、ヒドラジンを生成する化合物、例えばヒドラジン水和物又はヒドラジンと塩酸又は硫酸との塩、好適には、硫酸の塩を用いることも可能である。

【0137】反応温度は、一般に、100 ~ 200°C、好適には130 ~ 150°Cの範囲で選ばれ、選ばれる反応圧は、好都合には大気圧である。好ましい実施態様において、ヒドラジン分解は、塩基性有機溶媒のような溶

媒、好適にはイミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール若しくはジエチレングリコールのようなグリコール、又は第三級アルコール、好適にはtert-ブチルアルコール中で行われる。

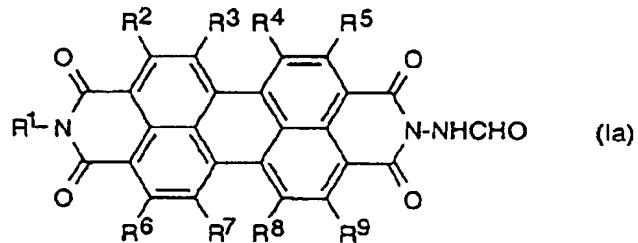
【0138】反応時間は、一般に、0. 5 ~ 10時間、好適には1 ~ 2時間である。後処理は、通常、反応混合物を過剰の水で、一般に1 ~ 4時間処理することによって行われる。所望により、得られた生成物は、例えば濾過によって溶媒を分離し、水洗され、例えば90 ~ 140°Cの範囲の温度で乾燥され、更にクロマトグラフィによって精製される。

【0139】本発明の二発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドIII aは、式

(I a) :

【0140】

【化24】



【0141】のホルムアミドを、N-置換ペリレン-3, 4 : 9, 10-カルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドVと反応させることによって得られることが見出された。

【0142】反応は、通常、100 ~ 250°C、好適には140 ~ 200°Cの範囲の温度で行われる。反応時間は、選ばれた反応温度に依存して好都合に選ばれ、好適には1 ~ 8時間、特に3 ~ 6時間の範囲である。

【0143】ホルムアミドI aに対するペリレン無水物イミドVのモル比は、1. 25 : 1 ~ 0. 8 : 1、特に1. 1 : 1 ~ 0. 9 : 1の範囲で好適に選ばれ、より特に化学量論の比である。

【0144】反応は、通常、溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、特にイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われる。溶媒の量は、一般に、ペリレン無水物イミドVの1モル当たり、溶媒の0. 5 ~ 20kgの

範囲で選ばれる。

【0145】好ましい実施態様において、生成した反応混合物は、高い温度に保持されてもよく、C1-C4アルカノールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール又はn-ブタノール、特にエタノールを用い、ペリレン無水物イミドVの1モル当たり、一般に、10 ~ 50リットル、好適には40 ~ 60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、希釈された反応混合物は、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のような鉱酸を用いて、常法により、7以下、好適には6以下、特に3以下のpHまで酸性にされる。酸性にした後に通常得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水/メタノールのような水/アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50 ~ 150°Cの範囲の温度、又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2 ~ 16時間乾燥される。特に好ましい実施

態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>アルカノール混液、特にクロロホルム／n—ブタノールを用いて精製される。

【0146】ホルムアミドⅠaは、ペリレンヒドラジンイミドⅠを、ギ酸、特に無水ギ酸、又はギ酸誘導体、特にギ酸C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル又はC<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>アリールエステル、例えばギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n—プロピル、ギ酸n—ブチル、ギ酸フェニル、ギ酸混合酸無水物、例えばフッ化ホルミル、ホルミルアセタート又はホルミルベンゾアートと反応させることによって好適に得られ、無水ギ酸は特に好ましい。

【0147】ギ酸又は適切な上記の誘導体の量は、一般に、ペリレンヒドラジドイミドⅠの1モル当たり2～500リットル、好適には40～60リットルの範囲で選ばれる。

【0148】反応温度は、通常、50～200°C、好適には60～90°Cの範囲で選ばれる。反応時間は、一般に、3～20時間、好適には6～18時間の範囲である。

【0149】所望により、反応は、窒素を含む複素環化合物のような溶媒、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、好適にはイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコール中で行われ、溶媒の量は、通常、ペリレンヒドラジドイミドⅠの1モル当たり、0.5～20kg、特に2～10kgの範囲で選ばれ、ペリレンヒドラジドイミドⅠの1モル当たり、5kgが好ましい。

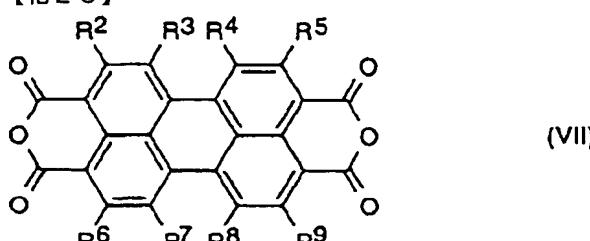
【0150】反応混合物は、通常、一般に得られた沈殿物を洗浄し、次いで乾燥して後処理される。所望により、望ましい生成物はクロマトグラフィによって精製、すなわち単離される。

【0151】したがって、別の実施態様は、式(Ⅰa)のホルムアミドに関する。

【0152】本発明の三発蛍光体のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸ビスイミドⅢbは、ペリレンヒドラジドイミドⅠを、式(VII)：

【0153】

【化25】



【0154】のペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸二無水物VIIと反応させることによって好適に得られる。

【0155】非置換ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸二無水物は、既知である。相当する置換された誘導体は、それ自体既知の方法によって、非置換の化合物から誘導される。例えば、1, 7-二置換の化合物の製法は、WO第96/22331号明細書に記載されている。

【0156】好ましい実施態様において、反応は、塩基性有機溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、イミダゾール、キノリン、ピリジン又はピコリン、特にイミダゾール、又はエチレングリコール若しくはジエチレングリコールのようなグリコールの存在下に行われる。

【0157】特に好ましい実施態様において、反応は、亜鉛化合物、特に水溶性亜鉛塩、例えば酢酸亜鉛又は塩化亜鉛、好適には酢酸亜鉛の存在下に行われる。通常、亜鉛化合物に対するペリレンヒドラジドイミドⅠのモル比は、10 : 1～1 : 1の範囲から選ばれ、好適には2 : 1である。

【0158】好適には、反応は、80～200°C、特に100～150°Cの範囲の反応温度で行われる。

【0159】これまでになされた観察は、反応の成功は、圧の範囲の選択には依存しないことを示した。簡単のために、反応は、10kPaに下げた低圧又は10MPa以下の圧も選ばれるけれども、一般に、大気圧下で行われる。選ばれる反応温度により異なるが、反応時間は30分間～1時間の範囲で好適に選ばれる。

【0160】ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸二無水物VIIに対するペリレンヒドラジドイミドⅠのモル比は、通常、1.25 : 1～0.8 : 1、好適には1.1 : 1～0.9 : 1の範囲で選ばれ；より特に、収率を最大にし、後処理に要する時間及び作業を最小にすることを求める場合には、化学量論のモル比が選ばれる。

【0161】溶媒の量は、一般に、ペリレンヒドラジドイミドⅠの1モル当たり、0.5～20kg、特に2～10リットルの範囲で選ばれ、ペリレンヒドラジドイミドⅠの1モル当たり、5リットルが好ましい。

【0162】一般に、反応時間は0.5～4時間、好適には1.5～2時間の範囲で選ばれる。

【0163】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルカノールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、n—ブロパノール、イソブロパノール又はn—ブタノール、特にエタノールを用いて、ペリレン無水物イミドⅠの1モル当たり、一般に、10～500リットル、好適には40～60リットルの量で希釈され、特に50リットルを用いるのが好ましい。次いで、反応混合物のpHが7以下、好適には6以下、特に3以下の領域になるまで、希釈された反応混合物は、常法により、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のよう

な鉱酸を用いて酸性にされる。酸性にした後に通常得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水／メタノールのような水／アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150°Cの範囲の温度又は、減圧下で行われる場合には、対応して低い温度範囲で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C1-C6アルカノール混液、例えば、クロロホルム／メタノール又はクロロホルム／エタノール、特にクロロホルム／エタノールを用いて精製される。

【0164】所望により、更なる精製は、担体としてシリカゲル、最初の溶出剤としてトルエン／カルボン酸、特にトルエン／冰酢酸、次の第二の溶出剤としてクロロホルム／C1-C6アルカノール混合溶媒、特にクロロホルム／n-ブタノールを用いたクロマトグラフィにより行われる。

【0165】別の好ましい実施態様は、ペリレンホルムアミドIaを、ペリレン-3, 4:9, 10-二無水物VIIと反応させることによる、三発蛍光体のペリレン誘導体IIIbの合成に関する。この実施態様の利点は、反応が亜鉛を含む化合物の存在なしに行われることである。

【0166】反応は、通常、100～250°C、好適には140～220°Cの範囲の温度で行われる。反応時間は、選ばれた反応温度により異なるが、好適には1～8時間、特に3～6時間の範囲で好都合に選ばれる。

【0167】二無水物VIIに対するペリレンホルムアミドIaのモル比は、2.5:1～1.6:1、特に2.2～1.8:1の範囲で好適に選ばれ、より特に化学量論の比である。

【0168】反応は、通常、溶媒、好適には窒素を含む複素環化合物、例えば、ピリジン、ピコリン、ルチジン又はイミダゾール、特にイミダゾール、酢酸のようなカルボン酸、又はエチレングリコールのようなグリコールの存在下で行われる。

【0169】溶媒の量は、一般に、ペリレンホルムアミドIaの1モル当たり、0.5～20kg、好適には4～6kgの範囲で選ばれ、5kgが特に好ましい。

【0170】好ましい実施態様において、反応混合物は、高い温度に保持されていてもよく、C1-C4アルカノールのような水溶性アルコール、好適にはメタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール又はn-ブタノール、特にエタノールを用いて、ペリレンホルムアミドIaの1モル当たり、一般に、10～500リットル、好適には40～60リットル、特に50リットルの量で希釈される。次いで、反応混合物のpHが7以下、好適には6以下、特に3以下の領域になるま

で、希釈された反応混合物は、常法により、好都合には、塩酸、硝酸、硫酸、又はリン酸のような鉱酸を用いて酸性にされる。酸性にした後に普通に得られる反応生成物は、例えば、水、水溶性アルコール、好適にはメタノール又はエタノール、特にメタノール、又は水／メタノールのような水／アルコール混液で洗浄され、次いで、例えば50～150°Cの範囲の温度又は、減圧下で行われる場合には、相応する低い温度で2～16時間乾燥される。特に好ましい実施態様において、反応生成物は、クロマトグラフィ、例えば、担体として酸化アルミニウム又はシリカゲル、溶出剤として、好適にはクロロホルム又はクロロホルム／C1-C6アルカノール混液、特にクロロホルム／n-ブタノールを用いて精製される。

【0171】図1は、本発明の一発蛍光体のペリレン誘導体（最低の極大吸光係数を有する曲線）、及び二発蛍光体（中間の極大吸光係数を有する曲線）並びに三発蛍光体（最高の極大吸光係数を有する曲線）のペリレン誘導体IIIa及びIIIbのUV／可視スペクトルである。

【0172】二発蛍光体染料のUV／可視吸収スペクトルは、モノ発色團ペリレン染料、すなわち唯一のペリレン単位を有する染料の吸収スペクトルと比較して、一般に深色移動されている。

【0173】深色移動は、N-置換の、モノー、ジー及びトリーペリレン誘導体、N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド（A）、N<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>-ビス（1-ノニルデシル）-N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>-ビス〔ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）〕（B）、及びビス〔N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）-N'-イル〕ペリレン-3, 4:9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）（C）の例で明らかに示されている

（参照：図1）：（A）の色座標は： $T_{max}=0.1$ で  $x=0.3474$ ,  $y=0.2948$ ,  $z=0.3579$ 、3°、標準光源C。二発蛍光体染料（B）の場合、一方で吸光係数は大きく、他方で極大は長波長の方向に10nm移動する。この傾向は、三発蛍光体染料（C）でも続き：極大の波長は、更に2nm深色移動し（537nm）、吸光係数は（B）に比較して更に増加した（（C）の色座標は： $T_{max}=0.1$ で  $x=0.3474$ ,  $y=0.2948$ ,  $z=0.3667$ 、2°、標準光源C；参照：図1、最大の吸光係数を有する曲線）。

【0174】それ故に、非置換ペリレンビスイミド発色團は、より長波長スペクトル領域での応用に用いられる。

【0175】三発蛍光体ペリレン誘導体IIIbは、濃厚溶液で会合することが見出された。結果として、UV／可視スペクトルは、通常、特徴的な様式で変化する（赤紫色調）。一般に、蛍光も同時に長波長領域に移動する

(例えば、(C)の場合に630nm)。

【0176】下記で、会合が起こらない希染料溶液を起点としてとる。

【0177】本発明の化合物の吸光係数は、一般に、一発蛍光体ペリレンと比較して不均化を起こし、意外に増加することも見出された。これは、特に実際的な応用に特別な興味がある。二発蛍光体染料の場合、通常、240,000に近い吸光係数が得られ、一発蛍光体染料の吸光係数の値(85,000~95,000)の明らかに2倍以上であるが、これらの係数は、大体420,000に近い三発蛍光体染料の吸光係数が遥かに突出しており、一発蛍光体ペリレン染料の係数の値の3倍よりも135,000高い数値である。

【0178】本発明のペリレン誘導体IIIa及びIIIbの非常に強い吸光係数は、一般に、最長波の吸収帯に特に関連するが、短い波長は「正常に表れ」、約3倍の吸光値を有する。かくして、吸光係数の余分の増加は、正常な吸収スペクトルのスペクトル領域に付加的な吸収の性質を有する。その上、この「重ね合わせた」付加帶は、普通の長波長帯よりも低い半値幅の値を有している。これは、結果として特に際立った色調が達せられるので、実際の目的に価値がある。

【0179】二発蛍光体及び三発蛍光体の着色剤は、通常、溶液において著しい蛍光を有しており(約100%の量子收率)、一般に、長波長側に同様に移動し、次にペリレン染料の蛍光と区別される。これは、実際の応用に特別な興味がある。二一及び三一発蛍光体ペリレン誘導体IIIa及びIIIbの蛍光スペクトルは、一般に、相当する一発蛍光体ペリレン誘導体のそれと同様に構成される。溶液における蛍光に加えて、本発明のペリレン誘導体IIIは、強い固体の蛍光を有し、標識の目的には特に価値がある。

【0180】図2は、アミノペリレン染料(2d)(実施例5)(R<sup>1</sup>=1-オクチルノニル)(ー)、ペリレンヒドラゾン(3)(実施例8)(R<sup>1</sup>=1-オクチルノニル、R<sup>16</sup>=H、R<sup>17</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(···)及び式(VI)のペリレンビスイミド(R<sup>1</sup>=R<sup>18</sup>=1-オクチルノニル)(ーー)の、クロロホルム溶液でのUV/可視スペクトルの比較である。

【0181】本発明のペリレン誘導体I及びII並びにそれらの可能な金属錯体は、個々の場合にそれ自体が一般に既知である方法によって、着色剤として、特に顔料類及び染料類としての用途に適切であり、好適には、

(a) ポリマー類の溶融着色、ポリマーとしては、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリイミド類、ポリベンズイミダゾール類、メラミン樹脂類、シリコーン類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリスチレン、ポリメチルメタクリラート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエ

ン、ポリクロロブタジエン又はポリイソブレン、及び上記のモノマー類のコポリマー類を用いることが可能である:

(b) 建染め染料又は媒染染料として、例えば、天然素材、そして、特に、紙、木材、藁、革、動物皮革類又は天然繊維素材類、例えば、綿、羊毛、絹、ジュート、サイザル、麻、アマ又は動物毛(例えば、馬の毛)及びそれらの転化製品類、例えば、ビスコース繊維類、ニトロセルロース又は銅レーヨン(レーヨン)の染色、そして媒染染色に好ましい塩は、アルミニウム、クロミウム及び鉄の塩類である:

(c) ペイント類、ラッカー類、特に自動車用ラッカー類、被覆配合組成物類、紙用染料類、印刷インク類、インキ類、特にインクジェットプリンター類用のインキ類の製造、好適には蛍光インキとしての均質溶液における用途、及び製図及び書写の目的用、並びに電子写真、例えば乾式コピーシステム(ゼロックス法)及びレーザープリンター用;

(d) 安全一標識目的のため、例えば、小切手類、チェックカード類、銀行券類、クーポン類、文書類、身分証明書類など、特殊な、間違いようのない色効果が達成されるべきもの;

(e) 顔料類及び染料類のような着色剤類への添加剤として、特別な色調が達せらるべきであり；特に、発光する色調が好ましい；

(f) 蛍光によって対象物を機械的に認識する目的のための対象標識のため、好適性は、分類、例えばプラスチックのリサイクルのための対象の機械的認識に与えられ、英数字印刷又はバーコード類に好適に用いられる；

(g) 例えば、短波長の光から長い波長の可視光にする、又は非線形光学機器におけるレーザー光の振動数を2倍又は3倍にするための光の振動数変換のため；

(h) 広範なディスプレイ、情報及び標識目的用の受動ディスプレイ素子の製造、例えば、受動ディスプレイ素子、道路標識及び、交通信号灯のような交通信号の製造用；

(i) 超伝導有機素材用の原料として(例えば、沃素を添加した後にπ-π相互作用を経て、一般に、中間の電荷非局在が得られる)；

(j) 固体蛍光標識のため；

(k) 装飾及び芸術目的のため；

(l) 例えば、生化学、医学、科学技術及び自然科学におけるトレーサー目的のため、本発明の着色剤を基質、又は、水素結合又は疏水性の相互作用のような二次的な原子価を経て、共有結合的に結合することが可能である；

(m) 高度に鋭敏な検出法における蛍光性染料(参照:S. Aubert, J. Funfschilling, I. Zschokke-Granacher and H. Langhals, Z. Analys. Chem. 1985, 320, 361)、特にシンチレーターにおける蛍光性染料のため；

(n) 光学光収集システムにおいて、蛍光性太陽受光器（参照：H. Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716）において、蛍光活性化ディスプレイ（参照：W. Greubel and G. Baur, Elektronik 1977, 26, 6）、プラスチック製造における光誘導重合のための冷光源において、例えば半導体回路の製造においての素材試験用、集積半導体のミクロ構造の研究用、光伝導体において、写真方法において、電子、イオン又はUV照射によって励起される、例えば蛍光性ディスプレイ、ブラウン管又は蛍光管におけるディスプレイ、発光又は画像変換システム、染料そのまま又は他の半導体と共に含む集積半導体回路の一部として、例えばエピタキイーの形態において、化学発光システムにおいて、例えば、化学発光光ロッドにおいて、発光性免疫アッセイ又は他の発光性検出法において、特に書写及び図面又は他の写実的作品に視覚的傑出用、特別な視覚的印象が達せられる記号及び他の対象確認用のハイライトインキとして、染料レーザー、好適には、レーザーを発生する蛍光性染料及びQスイッチ類における染料又は蛍光染料として；

(o) 光学貯蔵媒体及び(p) レオロギー改善剤類である。

【0182】本発明のペリレン誘導体Iは、カルボニル化合物、プロトン酸及びアシル化剤の定性、半定量及び定量的な検出のための試薬として、優れた適合性を有する易溶で容易に入手可能なアミノ誘導体である。本発明のペリレンヒドラゾンII及びIIIは、更に、非常に強い蛍光性ペリレン誘導体を提供する。

### 【0183】

#### 【実施例】

##### (A) ペリレンヒドラジドイミドIの製造

実施例1：N-（アルキル）-ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド及びN-（アリール）-ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの一般合成法  
N-（アルキル）-ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドの1mmolを、130°Cの油浴温で、イミダゾールの約2gに均質に溶解した。ヒドラジン水和物（100%）の過剰（約2~10mmol、比率は重要でない）を加え、出発原

料を30~60分間反応させた。まだ温かいフラスコ内容物に、エタノールを注意しながら加え、この混合物を2N塩酸200ml中に注加し、繰り返しすぎ落とし、室温で1~2時間攪拌した。沈殿した粗生成物をガラスフィルターで濾取し、メタノール／水で洗い、乾燥器中で100°Cで約12時間乾燥した。染料の精製は、酸化アルミニウムカラム及びシリカゲルカラムの両者を用い、各々をクロロホルム／エタノール（20:1）で溶出するクロマトグラフィによって行った。画分の純度をクロマトグラフィ（保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム／エタノール（10:1））でモニターし、分離の過程で、暗赤色、非蛍光のバンドの形で分離することができた。この場合、分解が徐々に起こるので、生成物をクロマトグラフィカラムに一夜放置することは避けるべきである。必要ならば、シクロヘキサンから抽出再結晶により、染料を更に精製することができた（参照：H. Langhals, Chem. Ber. 118 (1985) 4641）。数日間を要する製法の過程で、少量の未同定の蛍光性分解物が形成されることがあるが、これは、通常、分析を妨害しない。しかしながら、アゾメチンの合成及びカルボニル化合物の検出のためには、薄層クロマトグラフィ的に均質な非蛍光性のN-（アルキル）-ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドを用いるのが好ましい。この方法は、N-（アリール）-ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドの製法にも適している。

【0184】実施例2：N-（1-ブチルベンチル）ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド（2a）

実施例1の一般法に準じ、N-（1-ブチルベンチル）ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド1.3g（2.5mmol）、ヒドラジン水和物200mg（4.0mmol）及びイミダゾール4gを反応させた。反応時間は1時間。元素分析のために、シクロヘキサンから染料100mgの抽出再結晶を行った（参照：H. Langhals, Chem. Ber. 118 (1985) 4641）。

### 【0185】

#### 【表1】

収量: 820 mg (61 %), 融点:> 350°C. -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10+1)) = 0.70.  
 -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20+1)) = 0.59. - IR (KBr):  $\nu$  = 3370 cm<sup>-1</sup> (w),  
 3330 (w), 3075 (w), 2957 (m), 2929 (m), 2868 (m), 1693 (s), 1656 (s), 1595 (s),  
 1577 (m), 1555 (w sh), 1506 (w), 1465 (w), 1456 (w), 1436 (w), 1404 (s), 1378 (m),  
 1348 (s), 1302 (m), 1255 (m), 1195 (w), 1173 (m), 1101 (m), 965 (m br.), 852 (m),  
 809 (s), 795 (w), 751 (w), 739 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.82 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>),  
 1.32 (m<sub>c</sub>, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>), 1.89 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.16  
 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 5.52 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 8.47 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, ペリレン), 8.52 (d,  $^3J$  =  
 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.63 (d br.,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H,  
 ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.04, 22.63, 29.16, 32.09, 54.83, 122.16, 122.90,  
 123.35, 126.01, 126.35, 127.90, 129.39, 131.53, 133.89, 135.05, 159.95. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  
 $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$  = 528 nm (78 700), 491 (48 300), 460 (17 800). - 蛍光:  $\lambda_{\text{max}} = 535$  nm,  
 574 (非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、希釈溶液でのみ観察される)  
 - MS (70 eV); m/z (%): 532 (14), 531 (40) [M<sup>+</sup>], 514 (5) [M<sup>+</sup> - OH], 418 (4), 407 (13),  
 406 (53), 405 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>], 390 (6), 388 (4), 377 (7), 376 (25), 84(5), 82 (8), 55 (4).  
 - C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (531.6): 計算値: C 74.56, H 5.50, N 7.90; 実測値: C 73.93, H 5.50, N 7.87.

【O 18 6】実施例3 : N-(1-ヘキシルヘプチル)  
 ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4  
 -ヒドラジド-9, 10-イミド (2 b)  
 一般法に準じ、N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン  
 -3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物  
 -9, 10-イミド 2.0 g (3.5 mmol)、ヒドラジ

ン水和物 35.0 mg (6.9 mmol) 及びイミダゾール 7 g  
 を反応させた (反応時間は1時間)。元素分析のため  
 に、シクロヘキサンから染料 15.0 mg の抽出再結晶を行  
 った。

## 【O 18 7】

## 【表2】

収量: 830 mg (40 %), 融点: 332 - 334°C. -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10+1)) = 0.80.  
 -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (20+1)) = 0.61. - IR (KBr):  $\nu$  = 2956 cm<sup>-1</sup> (m), 2927 (s),  
 2857 (m), 1699 (s), 1658 (s), 1595 (s), 1578 (m), 1556 (w), 1510 (w), 1458 (w), 1436 (w),  
 1404 (s), 1379 (w), 1350 (s), 1303 (w), 1255 (s), 1200 (w), 1174 (w), 1130 (w), 1110 (w),  
 980 (w), 852 (w), 805 (s), 800 (w), 739 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>),  
 1.28 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.88 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1 H,  
 NCH), 5.48 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 8.33 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2 H, ペリレン), 8.41 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2 H, ペリレン),  
 8.45 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d br.,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2 H, ペリレン). -  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.03, 22.58, 26.97, 29.23, 31.76, 32.38, 54.91, 122.07, 122.80,  
 123.26, 125.90, 126.21, 127.78, 129.32, 131.40, 133.74, 134.91, 159.83. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  
 $\lambda_{\text{max}} (\epsilon)$  = 527 nm (80 000), 491 (48 600), 460 (17 800). - 蛍光:  $\lambda_{\text{max}} = 535$  nm, 575.  
 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、希釈溶液でのみ観察される。- MS (70 eV); m/z (%):  
 588 (10), 587 (25) [M<sup>+</sup>], 570 (5) [M<sup>+</sup> - OH], 418 (4), 407 (14), 406 (53), 405 (100)  
 [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 390 (2), 388 (6), 377 (6), 376 (22), 360 (4). - C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (587.7):  
 計算値: C 75.61, H 6.35, N 7.15; 実測値: C 75.32, H 6.24, N 7.01.

【O 18 8】実施例4 : N-(1-ヘプチルオクチル)  
 ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4  
 -ヒドラジド-9, 10-イミド (2 c)  
 一般法に準じ、N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン  
 -3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物

-9, 10-イミド 1.30 g (2.16 mmol) 及びヒ  
 ドラジン水和物 22.0 mg (4.40 mmol) を、イミダゾ  
 ール 5 g 中で反応させた。反応時間は1時間。

## 【O 18 9】

## 【表3】

720 mg (55 %), 融点: 307 - 308°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル / CHCl<sub>3</sub> / エタノール (10 + 1)) = 0.74.  
- R<sub>f</sub> (シリカゲル / CHCl<sub>3</sub> / エタノール (20 + 1)) = 0.56. - IR (KBr): ν = 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 1658 (s), 2926 (s), 2855 (m), 1700 (s), 1616 (w), 1595 (s), 1579 (m), 1508 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1438 (w), 1404 (s), 1378 (w), 1349 (s br.), 1302 (w), 1255 (s), 1200 (w), 1173 (m), 1125 (w), 1115 (w), 970 (m br.), 855 (m), 809 (s), 800 (w), 795 (w), 739 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 20 H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.89 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 5.46 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, ペリレン), 8.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.38 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.55 (d br., <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.05, 22.60, 27.03, 29.23, 29.53, 31.81, 32.36, 54.92, 121.93, 122.66, 123.14, 125.70, 125.97, 127.57, 129.20, 131.19, 133.50, 134.66, 159.65. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 528 nm (81 500), 492 (49 200), 460 (18 100). - 蛍光: λ<sub>max</sub> = 536 nm, 575.

非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、希釈溶液でのみ観察される。

- MS (70 eV): m/z (%): 616 (11), 615 (26) [M<sup>+</sup>], 598 (5) [M<sup>+</sup> - OH], 430 (4), 418 (3), 407 (15), 406 (57), 405 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 391 (4), 390 (7), 377 (9), 376 (34), 360 (6), 331 (5), 275 (4), 249 (4), 124 (4), 123 (4), 69 (5), 55 (5). - C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (615.8):

計算値: C 76.07, H 6.71, N 6.82; 実測値: C 76.48, H 6.74, N 6.89.

(二量化染料 N<sup>2</sup>,N<sup>2</sup>-ビス(1-ヘプチル-オケチル)-N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-ビス(ペリレン-3,4:9,10-ビス(ジカルボキシミド)))

は、分析的に純粋な誘導体として合成できる)。

【0190】実施例5 : N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸3,4-ヒドロジド-9,10-イミド (2 d)

一般法に準じ、N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸3,4-無水物-9,10-イミド1.50 g (2.38 mmol) 及びヒド

収量: 700 mg (46 %), 融点: 286 - 287°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10 + 1)) =

0.80. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20 + 1)) = 0.55. - IR (KBr): ν = 2955 cm<sup>-1</sup>

(m), 2924 (s), 2854 (s), 1698 (s), 1658 (s), 1595 (s), 1578 (s), 1506 (w), 1485 (w), 1457 (m),

1436 (m), 1404 (s), 1378 (m), 1348 (s), 1302 (m), 1256 (s), 1200 (w), 1173 (m), 1128 (w),

1115 (w), 975 (m), 852 (w), 809 (s), 798 (w), 751 (w), 739 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81

(t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.30 (m<sub>C</sub>, 24 H, 12 CH<sub>2</sub>), 1.89 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 2 H,

2 α-CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 5.49 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 8.35 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン),

8.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, ペリレン), 8.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d br., 2 H,

ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.06, 22.62, 27.02, 29.25, 29.51, 29.57, 31.83, 32.37,

54.92, 122.01, 122.74, 123.20, 125.81, 126.10, 127.69, 129.27, 131.30, 133.62, 134.80,

159.75. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 528 nm (80 600), 492 (48 600), 460 (17 400). -

蛍光(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 539 nm, 570. 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、希釈溶液

でのみ観察される。 - MS (70 eV): m/z (%): 644 (13), 643 (27) [M<sup>+</sup>], 626 (5) [M<sup>+</sup> - OH],

430 (4), 418 (3), 407 (16), 406 (58), 405 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>], 391 (5), 390 (7),

388 (6), 377 (6), 376 (23), 360 (4), 331 (3). - C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (643.8): 計算値:

C 76.49, H 7.05, N 6.53; 実測値: C 76.51, H 7.08, N 6.60.

【0192】実施例6 : N-(1-ノニルデシル)ペリレン-3,4:9,10-テトラカルボン酸3,4-ヒ

ラジン水和物 13.0 mg (2.60 mmol) を、イミダゾール 6 g 中で反応させた (反応時間は 1 時間)。元素分析のために、シクロヘキサンから染料 10.0 mg の抽出再結晶を行った。

【0191】

【表4】

ドライド-9,10-イミド (2 e)

一般法に準じ、N-(1-ノニルデシル)ペリレン-

3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-無水物-  
9, 10-イミド 1.33 g (2.02 mmol) 及びヒド  
ラジン水和物 3.20 mg (6.40 mmol) を、イミダゾー

ル 5 g 中で反応させた (反応時間は 2 時間)。

【O 193】

【表 5】

収量: 800 mg (60 %), 融点: 268 - 271°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (10 + 1)) = 0.76.

- R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (20 + 1)) = 0.51. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール  
(40 + 1)) = 0.28. - IR (KBr): ν = 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 2925 (s), 2854 (m), 1698 (s), 1658 (s),

1617 (w), 1595 (s), 1577 (m), 1507 (w), 1468 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1404 (m), 1378 (w),

1349 (s), 1302 (w), 1256 (m), 1202 (w), 1173 (m), 1055 (w), 1040 (w), 975 (w br.), 855 (w),

809 (s), 800 (w), 739 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 28 H,

14 CH<sub>2</sub>), 1.89 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.23 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH),

5.49 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 8.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H,

ペリレン), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン), 8.58 (s, br., 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR

(CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.49, 23.05, 27.44, 29.68, 29.98, 32.27, 32.78, 55.34, 122.43, 123.15,

123.62, 126.21, 126.51, 128.10, 129.68, 131.72, 134.03, 135.20, 160.17.

- UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 528 nm (81 000), 492 (49 500), 460 (18 500).

- 蛍光: λ<sub>max</sub> = 536 nm, 574. 非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、希釈溶液でのみ

観察される。 - MS (70 eV); m/z (%): 673 (3), 672 (13), 671 (29) [M<sup>+</sup>], 654 (5), [M<sup>+</sup> - OH],

418 (3), 408 (4), 407 (17), 406 (62), 405 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>], 391 (4), 390 (8), 389 (3),

388 (9), 377 (10), 376 (33), 360 (6), 331 (4), 124 (5), 82 (5), 55 (5). - C<sub>43</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

計算値: 671.3723; 実測値: 671.3717 (MS). - C<sub>43</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (671.9): 計算値: C 76.87,

H 7.35, N 6.25; 実測値: C 76.80, H 7.25, N 6.32.

【O 194】実施例 7 : N-(2, 5-ジ-tert-ブチ  
ルフェニル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカル  
ボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド (2 f)  
一般法に準じ、N-(2, 5-ジ-tert-ブチルフェニ  
ル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸  
3, 4-無水物-9, 10-イミド 1.50 mg (0.26

mmol) 及びヒドラジン水和物 5.0 mg (1.00 mmol)  
を、イミダゾール 2 g 中で反応させた (反応時間は 30 分間)。

【O 195】

【表 6】

収量: 40 mg (26 %), 融点: > 350°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20+1)) = 0.57.  
- R<sub>f</sub> (アルミニウムオキシド/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20+1)) = 0.35. - IR (KBr): ν = 2964 cm<sup>-1</sup> (m).  
2875 (w), 1701 (s br.), 1685 (w), 1666 (s br.), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w),  
1434 (w), 1402 (m), 1359 (s), 1255 (m), 1174 (w), 1150 (w), 970 (w br.), 855 (w),  
828 (w), 809 (m), 804 (w), 741 (m), 735 (w), 651 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27  
(s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.34 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 5.55 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 7.14 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz,  
1 H, 芳香族), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1 H, 芳香族), 7.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1 H,  
芳香族), 8.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.61 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2 H, ペリレン),  
8.66 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H, ペリレン), 8.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  
δ = 31.22, 31.71, 122.41, 123.16, 123.41, 123.92, 126.36, 127.79, 127.96, 128.75, 129.72,  
130.83, 131.60, 131.74, 132.51, 134.52, 135.05, 143.71, 150.22, 160.04, 164.30.  
- UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 528 nm (84 650), 491 (50 700), 460 (18 850).  
- 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 539 nm, 576 (非常に弱い蛍光、それは多分不純物から生起し、  
希釈溶液でのみ観察される) - MS (70 eV); m/z (%): 593 (3) [M<sup>+</sup>], 578 (4) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 576 (3)  
[M<sup>+</sup> - OH], 538 (8), 537 (39), 536 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 522 (6), 521 (10), 520 (9)  
[576 - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 506 (2), 390 (1), 57 (3). - C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>] 計算値: 578.2080;  
実測値: 578.2080 (MS). - C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (593.7): 計算値: C 76.88, H 5.26, N 7.08;  
実測値: C 75.93, H 5.39, N 6.83.

【0196】 (B) ペリレンヒドラゾン類IIの製造  
実施例8 : N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3,  
4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(ベンジルイ  
ミン)イミド-9, 10-イミド (3)  
N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4 : 9, 1  
0-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-  
イミド 100mg (0.16mmol) を、新たに蒸留したベ  
ンズアルデヒド4ml (40mmol) に加えて、60°Cで4  
時間攪拌した。メタノールの約50mlを滴下して加え、  
反応を終了させ、沈殿した染料をD 4 ガラスフィルター

を用いて濾取し、メタノール及びジエチルエーテルで十分に洗浄した。乾燥した沈殿物を少量のクロロホルムに溶解し、この溶液をD 4 ガラスフィルターを用いて濾過し、痕跡量の酸を除去した。濾液にメタノールを加え、ロータリエバボレーターを用いて混合溶媒を留去した。純粋な生成物を、油拡散ポンプの真空下に40°Cで24時間乾燥した。

【0197】

【表7】

収量: 110 mg (96 %), 融点: 329 - 332°C. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$ (10 + 1)) = 0.95. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$  (20 + 1)) = 0.88. - IR (KBr):  $\nu$  = 2954  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2926 (s), 2854 (m), 1697 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1449 (w), 1435 (w), 1405 (m), 1354 (m), 1338 (s), 1254 (m), 1176 (m), 1000 (w), 965 (w), 851 (m), 809 (s), 800 (m), 755 (m), 739 (m), 690 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (t, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m<sub>c</sub>, 24 H, 12  $\text{CH}_2$ ), 1.89 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 2.22 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.15 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 7.52 (m<sub>c</sub>, 3 H, 芳香族), 7.99 (d,  $^3J$  = 7.1 Hz, 2 H, 芳香族), 8.29 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.37 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.44 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.56 (s, br., 2 H, ペリレン), 8.62 (s, 1 H, N=CH). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.05, 22.61, 27.04, 29.24, 29.50, 29.56, 31.82, 32.39, 54.93, 122.83, 122.87, 123.02, 125.88, 126.07, 128.42, 128.80, 129.29, 129.36, 130.87, 131.48, 132.49, 132.56, 133.72, 134.57, 159.93, 163.50 br., 164.20 br., 171.27. - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 528 nm (87 400), 491 (52 500), 460 (18 900). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 575$ . - MS (70 eV); m/z (%): 732 (3), 731 (6) [ $\text{M}^+$ ], 714 (2), 629 (8), 628 (16) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ ], 611 (3), 495 (4), 494 (9), 403 (2), 393 (2), 392 (12), 391 (44), 390 (100) [628 -  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ ], 374 (2), 373 (4), 346 (3), 345 (3), 104 (6), 103 (58) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$ ]. 76 (16), 75 (4), 51 (3), 50 (6). -  $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$  (731.9): 計算値: C 78.77, H 6.75, N 5.74; 実測値: C 78.82, H 6.99, N 5.77.

【0198】実施例9 : N-(1-ヘキシルヘプチル)  
ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4  
-(ベンジルイミン) イミド-9, 10-イミド  
N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4 : 9,  
10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10  
-イミド 100 mg (0. 17 mmol) に、ベンズアルデヒ  
ド 3 ml (30 mmol) を加え、この混合物を激しく攪拌し  
ながら、3時間 60°C に加熱した。まだ温かい反応混合  
物をメタノール 50 ml で希釈し、約 30 分後、生成した

$R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$ (10 + 1)) = 0.87. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$ (20 + 1)) = 0.78. -  
IR (KBr):  $\nu$  = 2954  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2928 (m), 2857 (m), 1697 (s), 1680 (s), 1616 (w), 1594 (s),  
1579 (m), 1449 (m), 1432 (m), 1405 (m), 1355 (m), 1336 (s), 1253 (s), 1176 (m), 852 (w),  
809 (s), 755 (m), 739 (w), 683 (w). - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}, 491, 460$ . - 蛍光  
( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 575$ . - MS (70 eV); m/z (%): 675 (8) [ $\text{M}^+$ ], 658 (2), 573 (9), 572  
(20) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ ], 555 (4), 494 (8), 406 (5), 405 (9), 392 (11), 391 (41), 390 (100) [572 -  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 346 (6), 345 (4), 105 (10), 104 (14), 103 (17) [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}^+$ ].

【0200】実施例10 : N-(1-ヘキシルヘプチ  
ル) ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸  
3, 4-(4-メトキシベンジルイミン) イミド-9,  
10-イミド  
N-(1-ヘキシルヘプチル) ペリレン-3, 4 : 9,  
10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10

沈殿物を吸引濾取した。染料をメタノール及びジエチル  
エーテルで十分に洗浄し、100°Cで乾燥した。赤色固  
体を少量のクロロホルムに溶解し、固体物を除くため  
に、D 5 ガラスフィルターを用いて濾過した（使用前に  
クロロホルム/トリエチルアミン (10 : 1) で洗つ  
た）。

#### 【0199】

#### 【表8】

-イミド 100 mg (0. 17 mmol) 及び 4-メトキシベ  
ンズアルデヒド (アニスアルデヒド) 3 ml (2.5 mmol)  
を、40°Cで1時間（僅かな変換）、次いで60°Cで1  
時間反応させた。

#### 【0201】

#### 【表9】

収量: 90 mg (80 %), 融点: 348 - 350°C. -  $R_f$  シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (10 + 1) = 0.92.

-  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (20 + 1)) = 0.85. -  $R_f$  シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール (40 + 1)) = 0.44. - IR (KBr):  $\nu$  = 3065 cm<sup>-1</sup> (w), 2956 (m), 2928 (s), 2857 (m), 1696 (s), 1658 (s), 1594 (s), 1579 (s), 1515 (m), 1457 (m), 1431 (m), 1423 (m), 1405 (s), 1355 (m), 1336 (s br.), 1254 (s br.), 1205 (w), 1172 (s), 1126 (w), 1110 (w), 1055 (w), 991 (w), 962 (w), 851 (m), 833 (m), 809 (s), 799 (m), 754 (w), 739 (s). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.90 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>C</sub> 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 3.91 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.18 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 7.02 (d, 3J = 8.8 Hz, 2 H, 芳香族), 7.95 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H, 芳香族), 8.52 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, ペリレン), 8.54 (d, 3J = 9.1 Hz, 3 H, 2 H ペリレン, 1 H N=CH), 8.63 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.02, 22.57, 26.95, 29.21, 31.74, 32.38, 54.86, 114.28, 122.99, 123.16, 125.17, 126.16, 126.40, 128.67, 129.43, 131.23, 131.71, 134.08, 134.83, 160.31, 163.26, 170.63. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 528 nm (92 800), 491 (55 900), 460 (20 300). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}, 575$  (弱い蛍光). - MS (70 eV); m/z (%): 706 (1), 705 (1) [M<sup>+</sup>], 574 (2), 573 (9), 572 (23) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO], 555 (5), 524 (4), 403 (2), 392 (13), 391 (45), 390 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 374 (2), 373 (7), 346 (5), 345 (5), 133 (13) [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sup>+</sup>], 103 (5), 90 (4), 55 (2). - C<sub>45</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: 計算値: 705.3203; 実測値: 705.3202 (MS). - C<sub>45</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (705.9): 計算値: C 76.57, H 6.14, N 5.95; 実測値: C 76.40, H 6.09, N 5.91.

【0202】実施例 11 : N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(2-フルフリルイミン)イミド-9, 10-イミド  
N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10

-イミド 100 mg (0. 17 mmol) 及びフルフラール 3 ml (3.6 mmol) を、50°Cで2時間、次いで80°Cで2日間反応させた。

### 【0203】

【表10】

収量:100 mg (91 %), 融点:334-337°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10+1)) = 0.86.  
- R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20+1)) = 0.79. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール(40+1)) = 0.32. - IR (KBr): ν = 2956 cm<sup>-1</sup> (m), 2928 (m), 2856 (m), 1696 (s), 1660 (s br.), 1636 (w), 1623 (w), 1618 (w), 1594 (s), 1578 (m), 1506 (w), 1476 (w), 1457 (w).  
1430 (w), 1405 (m), 1331 (s br.), 1253 (m), 1176 (m), 1018 (w), 809 (s), 739 (m). -  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.22 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.87 (m<sub>c</sub>, 2 H,  
2 α-CH<sub>2</sub>), 2.22 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 6.62 (dd, J = 1.8 Hz, J = 1.8 Hz,  
1 H, 芳香族), 7.15 (d, J = 3.5 Hz, 1 H, 芳香族), 7.70 (d, J = 1.7 Hz, 1 H, 芳香族), 8.52  
(d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.52 (s, 1 H, N=CH), 8.55 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, ペリレン),  
8.64 (d, 3J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.01, 22.56, 26.94, 29.20,  
31.74, 32.37, 54.86, 112.48, 118.67, 122.99, 123.00, 123.26, 123.42 br., 124.16 br., 126.19,  
126.45, 128.72, 129.44, 131.03 br., 131.89, 134.07, 135.01, 146.87, 148.03, 158.38,  
160.20, 163.43 br., 164.45 br.. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 528 nm (89 100), 491 (53 400),  
460 (19 000). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 538 nm, 575 (非常に弱い蛍光). - MS (70 eV): m/z (%):  
666 (2), 665 (4) [M<sup>+</sup>], 573 (6) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>NO], 572 (14) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO], 555 (3), 485 (3),  
484 (6), 405 (3), 392 (10), 391 (43), 390 (100) [572 - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 373 (6), 345 (5).  
- C<sub>42</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (665.8): 計算値: C 75.77, H 5.90, N 6.31; 実測値: C 75.66, H 5.69, N 6.40.

【0204】実施例 12 : N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(シクロヘキシリミン)イミド-9, 10-イミド  
N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100 mg (0.17 mmol) に、シクロヘキサン 10 ml (9.6 mmol) を加え、攪拌しながら、この混合物を 10 分間 70 °C に加熱し、更に 12 時間室温で攪拌した。反応を薄層クロマトグラフィでモニターし、原料

が検出されなくなった時点で反応を終了した。僅かな減圧下に、過剰のシクロヘキサンを留去した。染料をメタノールで洗ってから乾燥した。生成物を少量のクロロホルムに溶解し、この溶液を D 5 ガラスフィルターを用いて濾過した。濾液にメタノールを加え、ロータリエバポレータを用いて混合溶媒を留去した。次いで、純粋な染料を、油拡散ポンプの減圧下に 40 °C で 24 時間乾燥した。

## 【0205】

【表 11】

-  $R_f$  (シリカゲル /  $\text{CHCl}_3$ /アセトン (10 + 1)) = 0.68. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /エタノール (10 + 1)) = 0.86. -  $R_f$  (シリカゲル /  $\text{CHCl}_3$ /エタノール (20 + 1)) = 0.68. - IR (KBr):  $\nu$  = 2955  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2928 (m), 2857 (m), 1698 (s), 1660 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1457 (w), 1431 (w), 1405 (m), 1355 (m sh), 1341 (s sh), 1336 (s), 1255 (m), 1208 (w), 1177 (w), 1127 (w), 1110 (w), 980 (w), 965 (w), 852 (w), 809 (m), 741 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.80 (t, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m<sub>C</sub>, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (s, 4 H, シクロヘキシル基), 1.86 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 1.96 (s, 2 H, シクロヘキシル基), 2.21 (m<sub>C</sub>, 4 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ /2 シクロヘキシル基), 2.75 (t, 2 H, シクロヘキシル基), 5.16 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 8.57 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.59 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.65 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.44, 22.98, 25.98, 26.73, 27.34, 27.81, 29.62, 30.84, 32.16, 32.78, 36.22, 54.93, 123.41, 123.65, 126.70, 126.99, 129.93, 131.53, 134.69, 135.33, 160.12, 185.81. - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 527 nm (85 800), 491 (51 400), 459 (18 600). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}, 575$ . - MS (70 eV); m/z (%): 668 (36), 667 (84) [ $\text{M}^+$ ], 651 (6), 650 (12), 626 (7), 624 (55), 585 (11), 557 (6), 556 (10), 487 (17), 486 (56), 485 (62) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 444 (7), 443 (40), 442 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 429 (6), 404 (9), 403 (19), 392 (16), 391 (60), 390 (65), 389 (6), 376 (10), 375 (34), 373 (28), 363 (5), 362 (15), 361 (21), 347 (10), 346 (31), 345 (22), 333 (9), 305 (10), 302 (7), 275 (6), 274 (7), 69 (12), 65 (7), 55 (20). -  $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4$  (667.8): 計算値: C 77.33, H 6.79, N 6.29; 実測値: C 76.76, H 6.79, N 6.15.

【O 2 0 6】実施例 13 : N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-(1-ブチル)イミド-9, 10-イミド  
N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100 mg (0.17 mmol) に、ペンタナール(パレルアルデヒド) 5 ml (4.7 mmol) を加え、この混合物を室温で 24 時間攪拌した。僅かな減圧下に、過剰のアルデヒドを留去した。残渣を少量の冷メタノールで

洗浄した後、 $\text{CaCl}_2$ で完全に乾燥した。生成物を少量のクロロホルムに溶解し、この溶液を D 4 ガラスフィルターを用いて濾過した。濾液にメタノールを加え、ロータリエバボレータを用いて混合溶媒を留去した。次いで、純粋な染料を、油拡散ポンプの減圧下に 40 °C で 24 時間乾燥した。クロマトグラフィ (担体: シリカゲル; 溶出剤: クロロホルム/エタノール (20 : 1)) による染料の精製を試みたが、生成物は分解した。

## 【O 2 0 7】

【表 12】

収量: 90 mg (90 %). - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(20 + 1)) = 0.88. - IR (KBr):  
 $\nu = 2957 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2928 (m), 2857 (w), 1698 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (m),  
1510 (w), 1457 (w), 1432 (w), 1405 (m), 1354 (m), 1336 (s), 1254 (m), 1207 (w), 1177 (m),  
851 (w), 809 (m), 800 (w), 739 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.81$  (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.03  
(t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.60 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.88 (m<sub>c</sub>,  
2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.22 (m<sub>c</sub> 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.70 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH),  
8.02 (t, 1 H, N=CH), 8.50 (m<sub>c</sub>, 8 H, ベリレン) (<sup>1</sup>H-NMR スペクトル、出発物質の NH<sub>2</sub> プロトンは、  
既に 5. 48 ppm で検出されている). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.86, 14.03, 22.30, 22.58,$   
26.97, 27.88, 29.22, 31.76, 32.37, 33.28, 54.86, 122.89, 123.00, 123.13, 126.06, 131.56,  
133.96, 134.78, 160.04, 177.76. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 528 \text{ nm}, 491, 460.$   
- 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}, 575.$  - MS (70 eV); m/z (%): 655 (4) [M<sup>+</sup>], 614 (4), 613 (9),  
599 (4), 598 (9), 587 (9), 586 (20), 573 (6), 572 (13) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N], 557 (4), 556 (4), 474 (8),  
431 (8), 416 (9), 406 (5), 405 (13), 404 (17), 403 (5), 392 (13), 391 (53), 390 (100)  
[572 - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 376 (5), 375 (7), 374 (7), 373 (9), 346 (9), 345 (8). - C<sub>42</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:  
計算値: 655.3410; 実測値: 655.3405 (MS).

【O208】実施例14：乾燥剤としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた、N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドによるペントナールの誘導体化  
 N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド100mg(0.17mmol)、ペントナール1ml(18mmol)及び酸化アルミニウム(中性)1.3gを、クロロホルム10ml中で還流加熱した。30分後、薄層クロマトグラフィ(保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム/エタノール(10:1)又は保持体：酸化アルミニウム；展開剤：クロロホルム)は、非蛍光性の原料N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-

-  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$  (10 + 1)) = 0.85. 主生成物. -  $R_f$  (アルミニウムオキシド/ $\text{CHCl}_3$ ) = 0.60. 主生成物 78. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3/\text{エタノール}$  (10 + 1)) = 0.90. 分解生成物. -  $R_f$  (アルミニウムオキシド/ $\text{CHCl}_3$ ) = 0.81. 分解生成物.

【0210】実施例15：N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-（1-ヘキシルイミン）イミド-9, 10-イミド  
 N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 160mg (0.28mmol) を、ヘプタナール（エナントアルデヒド）2ml (1.4. 3mmol) に加えて 50°Cで4時間攪拌した。反応が完了した時点で、過剰のアルデヒドを減圧下に留去した。残渣を少量の冷メタノールで反復して洗浄してから乾燥した（エナントアル

9. 10-イミドが、実質的に強い蛍光性の物質に変換したことを示した。痕跡量の原料以外に、2種の僅かな不純物（保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム／エタノール（10：1）で $R_f = 0.75$ 及び0.6  
9) を認めることができた。更に多くのアルデヒド及び $Al_2O_3$ を加えた後にも、3時間で変化がなかった。乾燥剤を濾別し、濾液にメタノールを加えて生成物を沈殿させた。溶媒中に染料がかなり溶解していたので、2種の溶媒を留去した。メタノールを用いた後処理後にのみ、薄層クロマトグラフィで強く着色した分解生成物を認めることができた。

[0209]

【表13】

デヒドの特徴的な臭気は、乾燥後にも明瞭に認められた）。染料の精製は、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィにより、酢酸エチルで溶出して行った。僅かに最初の流出物の後、強い蛍光性の生成物は、非蛍光性の原料から容易に分離された。このヒドラゾンは、カラムの担体物質で速やかに分解するので、クロマトグラフィを速やかに有意な中断なしに行つた。均質な染料の画分を僅かに加熱しながら、減圧下に溶媒を留去し、油拡散ポンプの減圧下に乾燥した。

[0211]

【表 14】

収量: 90 mg (48 %). - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (10 + 1)) = 0.88.

- R<sub>f</sub> (シリカゲル/エチルアセテート) = 0.81. - IR (KBr): ν = 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 2928 (m), 2857 (m), 1700 (s), 1660 (s), 1595 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1430 (w), 1405 (m), 1352 (m sh), 1337 (s), 1254 (m), 1177 (m), 850 (w), 809 (m), 798 (w), 739 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 0.91 (t; 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 20 H, 8 CH<sub>2</sub> + 2 CH<sub>2</sub>), 1.56 (m<sub>c</sub>, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>c</sub> 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.40 (t, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.70 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.18 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 8.02 (t, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1 H, N=CH), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, 芳香族), 8.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2 H ペリレン), 8.63 (s br., 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.02, 22.04, 22.57, 25.77, 26.96, 28.81, 29.21, 31.54, 31.75, 32.37, 33.59, 43.89, 54.85, 122.07, 122.78, 122.91, 123.04, 123.14, 123.23, 123.28, 126.10, 126.34, 128.64, 129.38, 131.60, 133.99, 134.81, 134.90, 160.06, 163.38 br., 164.39 br., 177.70  
出発物質の分解のために、感受性の強い物質のNMR標本は<sup>1</sup>H-NMRと<sup>13</sup>C-NMRの両方で予想よりも多いシグナルを含む。特に、遊離のオーナンスアルデヒドの追加のシグナルが観察される。(例えば:<sup>1</sup>H-NMR: 9.75 ppm, <sup>13</sup>C-NMR: 202.86 ppm). - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 527 nm (78 600), 491 (44 600), 460 (11 200). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 535 nm, 576. - MS (70 eV); m/z (%): 684 (3), 683 (5) [M<sup>+</sup>], 614 (4), 613 (10), 598 (8), 587 (8), 586 (16), 574 (5), 573 (16), 572 (18) [M<sup>+</sup> - C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N], 502 (6), 431 (5), 416 (6), 405 (8), 404 (10), 403 (5), 392 (16), 391 (58), 390 (100) [572 - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 375 (6), 374 (7), 373 (8), 346 (9), 345 (8), 83 (20), 82 (25), 69 (5), 55 (13), 54 (9). - C<sub>44</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (683.9): 計算値: C 77.28, H 7.22, N 6.14; 実測値: C 77.86, H 7.23, N 6.27.

【0212】実施例16: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(メチルイミン)イミド-9, 10-イミドN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド5 0 mg (0. 0 9 mmol) 及びアセトアルデヒド

3 ml (5 3 mmol) を用い、30°Cで3日間反応させた。  
必要ならば、新鮮なアセトアルデヒドを反応混合物に加えた。

#### 【0213】

【表15】

- R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (20 + 1)) = 0.70. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.88 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 5.48 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>), 7.95 (t, 1 H, N=CH), 8.50 (m<sub>c</sub>, 8 H, ペリレン). (40%の転換率は、5.48 ppm(出発物質)のシグナルと7.95 ppm(生成物)のシグナルの比(3:2)から評価した) - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 528 nm, 490, 460. - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 535 nm, 575. - MS (70 eV); m/z (%): 614 (3), 613 (7) [M<sup>+</sup>], 596 (2), 587 (3), 573 (4), 572 (9) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>CN], 432 (8), 431 (4) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 406 (8), 405 (14), 392 (10), 391 (45), 390 (100) [572 - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 376 (5), 346 (5), 345 (5), 55 (5).

【0214】実施例17: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-(2-(4-メチルペンタ-3-エン)イミン)イミド-9, 10-イミドN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド3 0 0 mg (0. 5 0 mmol) 及び新たに蒸留したメチルオキシド8 0 mg (0. 8 0 mmol) を、無水ベン

ゼン8 0 ml 中で24時間還流加熱した。ベンゼンを減圧下に留去し、残渣にメタノールを加えて染料を沈殿させ、100°Cで乾燥した。精製のために、粗生成物を乾燥したシリカゲルを用いたクロマトグラフィに付し、無水クロロホルム/無水アセトン (10 : 1) で溶出して短い最初の流出物の後、蛍光性染料を分離することができた。

【0215】

## 【表16】

収量: 90 mg (90 %). - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/アセトン(10+1)) = 0.82. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.90 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>C</sub> 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 5.18 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 6.01 (s, 1 H, C=CH), 8.50 (m<sub>C</sub>, 8 H, ベリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.02, 20.04, 21.26, 22.56, 26.93, 27.47, 29.20, 31.74, 32.36, 54.57, 122.57, 122.98, 123.10, 123.32, 126.10, 126.90, 129.20, 129.60, 131.59, 134.20, 134.86, 148.10, 159.52, 170.70. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 527 nm, 491, 460. - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 534 nm, 576. - MS (70 eV); m/z (%): 667 (4) [M<sup>+</sup>], 628 (4), 627 (9), 613 (4), 612 (13), 573 (6), 572 (12), 555 (4), 446 (9), 445 (10), 431 (10), 430 (33), 404 (5), 403 (5), 392 (18), 391 (57), 390 (100), 389 (5), 376 (5), 375 (6), 374 (7), 373 (10), 362 (5), 361 (5), 347 (4), 346 (9), 345 (8), 302 (4), 95 (16), 55 (6).

## 【0216】実施例18：ベンズアルデヒドの蛍光誘導化

それぞれの試験のために、N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの染料溶液の一定量を容器に入れ、ベンズアルデヒド液の量を増加しながら加え、この混合物を一定の容量にした。両成分を30分間還流した。次いで、蛍光強度を測定した。N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドのプランク試料は、この試料にも蛍光における増加が起こり得るので、上記の反応条件で処理した。

【0217】測定シリーズ1（ベンズアルデヒド）（表1）：N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの計量（M=531.6 g mol<sup>-1</sup>）：クロロホルム50ml中0.39mg。それぞれの測定のために、染料溶液2.00ml (2.94 × 10<sup>-5</sup>mmol) を容器に入れた。

表1：蛍光の測定：ベンズアルデヒド-N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド  
(測定シリーズ1)

アルデヒド溶液 ml	アルデヒド: 染料 10 <sup>-5</sup> mmol	アルデヒド: 染料 mol: mol	蛍光 単位	記事
0	0	0:1	4.5	冷
0	0	0:1	5.0	還流
0.1	0.37	8:1	6.0	
0.2	0.75	4:1	6.0	
0.4	1.51	2:1	6.6	
0.8	3.02	1:1	6.2	
1.6	6.03	1:2	11	

## 【0220】

## 【表18】

ベンズアルデヒドの計量 (M=106.1 g mol<sup>-1</sup>)：クロロホルム50ml中100mg。この溶液2.00mlを採取し、1.00リットルの容量まで希釈した。したがって、この溶液の0.1mlは、ベンズアルデヒドの0.366 × 10<sup>-5</sup>mmolを含んでいる。

【0218】測定シリーズ2（表2）：N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドの計量 (M=531.6 g mol<sup>-1</sup>)：クロロホルム50ml中0.39mg。個々の測定のために、染料溶液2.00ml (2.94 × 10<sup>-5</sup>mmol) を容器に入れた。

ベンズアルデヒドの計量 (M=106.1 g mol<sup>-1</sup>)：クロロホルム50ml中99mg。この溶液2.00mlを採取し、1.00リットルの容量まで希釈した。したがって、この溶液0.1mlは、ベンズアルデヒドの0.38 × 10<sup>-5</sup>mmolを含んでいる。

## 【0219】

## 【表17】

表2: 蛍光の測定: ベンズアルデヒド-N-(1-ブチルベンチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド  
(測定シリーズ2)

アルデヒド-溶液 ml	$10^{-5}$ mmol	アルデヒド: 染料 mol : mol	螢光 単位	記事
0	0	—	5.0	還流
0.1	0.38	8:1	8.5	
0.2	0.75	4:1	>>20	
0.3	1.13	2.5:1	8.5	
0.4	1.51	2:1	15	
0.5	1.89	1.5:1	>>20	
0.6	2.26	1.3:1	13	
0.7	2.64	1.1:1	15.2	
0.8	3.02	1:1	16	

【O 221】実施例19: セコロガニンの誘導体化  
ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-ジカルボキシイミドのミクロスパーーテルの少量を、蒸留したクロロホルム3mlに溶解したセコロガニン溶液(酸反応のない溶液)のミクロスパーーテルの少量と混合し、60°Cで3時間攪拌した。反

$$- R_f(\text{シリカゲル}/\text{CHCl}_3/\text{エタノール}(10+1)) = 0.74 \text{ (非-螢光出発物質)}, R_f(\text{シリカゲル}/\text{CHCl}_3/\text{エタノール}(10+1)) = 0.16 \text{ (主生成物)}, R_f(\text{シリカゲル}/\text{CHCl}_3/\text{エタノール}(10+1)) = 0.77 \text{ (第二の生成物)}.$$

【O 223】実施例20: N-(1-オクチルノニル)-N'-(N"-カルバミン酸エチルエステル)ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)  
N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド22.0mg(0.34mmol)に、クロロギ酸エチル4.0mg(0.36mmol)及びトリエチルアミン4.0mg(0.40mmol)を加え、この混合物を60°Cで3時間攪拌した。冷却後、反応混合物をエタノール/水(1:1)の15.0mlに注意しながら注加し、2時間激しく攪

拌の経過を、薄層クロマトグラフィ(保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール(10:1))でモニターした。

#### 【O 222】

【表19】

拌した。生成した沈殿をD 4ガラスフィルターを用いて濾取し、3回水洗した後、100°Cで乾燥した。既に非常に純粋な粗生成物を、シリカゲルを用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/エタノール(10:1)で溶出した。均質な染料画分にメタノールの約10.0mlを加え、溶媒を留去し、純粋な生成物を油抜散ポンプの減圧下に60°Cで乾燥した。

#### 【O 224】

【表20】

収量: 150 mg (68 %), 融点: 277 - 278°C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10 + 1)) = 0.66. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/-CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.27. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/トリエチルアミン(40 + 1)) = 0.17. - IR (KBr): ν = 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2926 (m), 2855 (m), 1718 (s), 1700 (s), 1660 (s), 1636 (m), 1616 (m), 1595 (s), 1580 (m), 1506 (w), 1465 (w), 1457 (w), 1404 (m), 1348 (m), 1305 (m), 1254 (m), 1175 (m), 810 (m), 750 (m), 668 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 27 H, 12 CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>), 1.92 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 4.31 (d br., 2 H, OCH<sub>2</sub>), 5.15 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 7.17 (s br., 1 H, NH), 8.21 (d br., 2 H, ペリレン), 8.31 (d br., 4 H, ペリレン), 8.53 (d br., 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.06, 14.42, 22.62, 27.10, 29.26, 29.53, 31.82, 55.09, 62.92, 122.36, 122.72, 123.26, 125.85, 126.04, 128.92, 129.00, 129.10, 130.86, 131.69, 133.47, 134.87, 155.18, 161.40. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 526 nm (82 900), 490 (49 900), 459 (18 100). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 535 nm, 574. - MS (70 eV): m/z (%): 716 (21), 715 (46) [M<sup>+</sup>], 698 (12) [M<sup>+</sup> - OH], 669 (5), 480 (6), 479 (31), 478 (77), 477 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>], 433 (11), 432 (22), 431 (24), 414 (5), 407 (6), 406 (35), 405 (75), 391 (22), 390 (37), 388 (6), 377 (12), 376 (43), 347 (10), 320 (8), 319 (5). - C<sub>44</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (715.8): 計算値: C 73.82, H 6.90, N 5.87; 実測値: C 73.81, H 6.94, N 5.80.

【O 2 2 5】実施例 2 1 : N-(1-ヘキシルヘプチル)-N'-(N"-カルバミン酸エチルエステル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)  
N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド 100mg (0.17mmol)、クロロギ酸エチル 20mg (0.18mmol) 及びトリエチルアミン 20mg

- R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10 + 1)) = 0.66. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.19. - R<sub>f</sub> (アルミニウムオキシド/CHCl<sub>3</sub>/エタノール(10 + 1)) = 0.68. - R<sub>f</sub> (アルミニウムオキシド/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール(40 + 1)) = 0.34. - IR (KBr): ν = 2927 cm<sup>-1</sup> (m), 2857 (w), 1718 (m), 1700 (s), 1653 (m), 1636 (m), 1595 (s), 1577 (m), 1505 (w), 1457 (w), 1437 (w), 1420 (m), 1254 (m), 1176 (w), 1109 (w), 1043 (w), 809 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3 H, O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.25 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 4.32 (q, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>C</sub>, 1 H, NCH), 8.51 (m<sub>C</sub>, 8 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.04, 14.41, 22.59, 27.01, 29.23, 31.77, 32.41, 55.03, 62.96, 122.47, 122.84, 123.37, 126.31, 129.20, 131.90, 133.68, 135.44, 155.17, 166.51.

【O 2 2 7】実施例 2 2 : N-(1-ヘキシルヘプチル)-N'-(フェニル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド) (2 g)  
N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド 600mg (1.04mmol) 及び蒸留したアニリン 280mg (3.0mmol) の混合物に、イミダゾール 3 g を溶解した酢酸亜鉛 2 水和物 100mg (0.46mmol) を

(0.20mmol) の混合物を 60°C で 3 時間反応させた。冷却後、反応混合物をエタノール/水 (1:1) の 50ml 中に注加し、2 時間激しく攪拌した。生成した沈殿を D 4 ガラスフィルターを用いて濾取し、水洗後、100°C で乾燥した。

#### 【O 2 2 6】

#### 【表 2 1】

加えて、150°C で 3 時間攪拌した。まだ温かい反応混合物を、エタノール 10ml で注意しながら希釈し、フラスコ内容物を、少量ずつのエタノールと共に 2N 塩酸 100ml 中に注加した。この混合物を室温で 2 時間攪拌し、生成した沈殿物を吸引濾取し、水/メタノールで繰り返し洗浄した。かくして得られた粗生成物を 100°C で乾燥した。染料をシリカゲルカラム (40 × 4cm) を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルムで溶出し

て精製した。

【0228】

収量: 510 mg (75 %). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (t, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.88 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 2.24 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.16 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 7.35 (m<sub>c</sub>, 2 H, フェニル), 7.53 (m<sub>c</sub>, 3 H, フェニル), 8.50 (m<sub>c</sub>, 8 H, ペリレン). - MS (70 eV); m/z (%): 649 (14), 648 (30) [M<sup>+</sup>], 631 (7), 479 (4), 469 (3), 468 (18), 467 (69), 466 (100) [M<sup>+</sup> -  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 465 (20), 449 (5), 422 (5), 421 (8).

【0229】実施例23: 2 gのヒドラジン分解

2 g (実施例22で得られた) の500mg (0. 77 mmol) に、tert-ブチルアルコール10mlに溶解したヒドラジン水和物 (100%) の1. 0ml (2.0. 0mmol) を加えて攪拌し、沸騰するまで加熱した。20時間後、フラスコ内容物を水中に注加し、1時間攪拌した。生成した沈殿物を吸引濾取し、水洗して、120°Cで乾燥した。粗生成物をシリカゲルを用いたクロマトグラフィに1回付し、クロロホルム/エタノール (10 : 1) で溶出して、生成物を、スペクトルデータを基礎にしてN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9、10-イミドと同定した。

【0230】実施例24: N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-((2-ヒドラゾピリジン)イル)イミド-9、10-イミド

N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9,

収量: 70 mg (24 %), 融点:> 350 °C. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /エタノール (10 + 1)) = 0.57.

- R<sub>f</sub> (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /冰酢酸 (10 + 1)) = 0.48. - IR (KBr):  $\nu = 3441 \text{ cm}^{-1}$  (m br.), 2956 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1718 (m), 1700 (s), 1685 (m br.), 1658 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1476 (w), 1459 (w), 1437 (m), 1404 (m), 1355 (m), 1346 (s), 1319 (w), 1253 (m br.), 1175 (m), 1110 (w), 1090 (w), 1035 (w), 966 (w), 855 (w), 810 (s), 746 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (t, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8  $\text{CH}_2$ ), 1.87 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 2.26 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.17 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 6.85 (m<sub>c</sub>, 2 H, 芳香族), 7.57 (t, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1 Hz, 1 H, 芳香族), 8.14 (d, 3J = 5.0 Hz, 1 H, 芳香族), 8.58 (d, 3J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.59 (d, 3J = 8.0 Hz, 2 H, ペリレン), 8.67 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, ペリレン). -  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.02, 22.57, 26.94, 29.20, 31.75, 32.37, 54.90, 108.82, 117.65, 122.93, 123.44, 126.30, 126.71, 129.49, 132.20, 134.10, 135.36, 137.99, 148.21, 157.02, 162.45$ . - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 527 nm (79 100), 490 (48 100), 459 (17 700). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 542 \text{ nm}, 577$ . - MS (70 eV); m/z (%): 666 (5), 665 (20), 664 (41) [M<sup>+</sup>], 648 (4), 647 (9) [M<sup>+</sup> - OH], 619 (6), 495 (4), 484 (17), 483 (41), 482 (39) [M<sup>+</sup> -  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ ], 465 (7), 439 (11), 438 (45), 437 (100) [M<sup>+</sup> -  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$  - CO], 392 (4), 390 (5), 319 (5), 94 (5), 55 (5). -  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$  (664.8): 計算値: C 75.88, H 6.06, N 8.43; 実測値: C 75.94, H 5.99, N 8.22.

【0232】(C) 二発蛍光体のペリレン誘導体IIIa  
の製造

実施例25: N<sub>2</sub>, N<sup>2</sup>-ビス(1-ブチルペンチル) -

【表22】

10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド 250 mg (0. 44 mmol) 及び2-ヒドラゾピリジン 200 mg (1. 80 mmol) を、2-メトキシエタノール 20mlに加えて、室温で20時間攪拌した。更に2-ヒドラゾピリジン 20 mg (0. 18 mmol) を加えて、反応温度を70°Cに上げ、反応の進行を妨げ、4時間後に反応を完結させた。溶媒を減圧下に留去し、粗生成物を酸化アルミニウムを用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/エタノール (10 : 1) で溶出した。酸化アルミニウムカラム (50 × 4 cm) を用いたフラッシュクロマトグラフィ (溶出剤: クロロホルム) 及びシリカゲルカラム (50 × 4 cm) を用いたフラッシュクロマトグラフィ (溶出剤: クロロホルム/冰酢酸 (10 : 1)) を行って、更に精製し、溶出液をロータリエバレータを用いて濃縮し、残渣を水/メタノールで十分に洗浄し、減圧下に60°Cで乾燥した。

【0231】

【表23】

N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4 : 9,

N<sub>1</sub>, N<sup>1</sup>-ビス(ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))

N-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4 : 9, 1

0-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド150mg (0.28mmol) 及びN-(1-ブチルペンチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド150mg (0.29mmol) を、イミダゾール1.5g 中で、140°Cで70分間攪拌した。エタノール15mlを加えて反応を終結させた。赤色の懸濁液を2N塩酸50mlに注加して1時間攪拌し、沈殿した粗生成物を吸引濾取して、蒸留水で繰り返し洗浄した。精製のために、一夜乾燥した後、

収量: 120 mg (41%). - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub> + 1-ブタノール(40+1)) = 0.11. - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub> + エタノール(10+1)) = 0.89. - IR (KBr): ν = 3030 cm<sup>-1</sup> (w), 2955 (m), 2928 (m), 2860 (m), 1736 (m), 1715 (s), 1698 (s br.), 1660 (s), 1616 (m), 1594 (s), 1579 (s), 1505 (w), 1465 (w), 1455 (w), 1430 (m), 1404 (s), 1354 (s), 1332 (s br.), 1253 (s br.), 1204 (m), 1192 (m), 1176 (m), 1125 (m), 1100 (m), 972 (w), 958 (w), 945 (w), 853 (m), 810 (s), 755 (m), 741 (s), 725 (m), 662 (m), 658 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.30 (m<sub>c</sub>, 16 H, 8 CH<sub>2</sub>), 1.89 (m<sub>c</sub>, 4 H, 4 α-CH<sub>2</sub>), 2.24 (m<sub>c</sub>, 4 H, 4 α-CH<sub>2</sub>), 5.17 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 NCH), 8.06 (s br., 4 H, ペリレン), 8.25 (s br., 4 H, ペリレン), 8.36 (s br., 4 H, ペリレン), 8.54 (s br., 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.08, 22.62, 29.26, 32.05, 54.82, 122.11, 122.41, 123.47, 125.61, 125.86, 128.88, 129.23, 132.03, 133.23, 134.92, 159.88. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 534 nm (230 100), 496 (94 700), 462 (29 800). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 548 nm, 580. - 固体一状態蛍光: λ<sub>max</sub> = 623 nm. - MS (70 eV); m/z (%): 1032 (6), 1031 (15) [M<sup>+</sup>], 1030 (21), 1014 (5), [M<sup>+</sup> - OH], 1013 (8), 906 (12), 905 (24) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>], 904 (13), 780 (33), 779 (80) [M<sup>+</sup> - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> - C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>], 778 (100), 391 (17), 390 (34), 389 (8), 373 (14), 345 (8), 126 (6) [C<sub>9</sub>H<sub>18</sub><sup>+</sup>]. - C<sub>66</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (1031.2): 計算値: C 76.88, H 5.28, N 5.43; 実測値: C 76.28, H 5.44, N 5.29.

【0234】実施例26: N<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)) N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド110mg (0.19mmol) 及びN-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド100mg (0.17mmol) を、イミダゾール1g 中で、140°Cで1時間攪拌した。冷える前に、反応混合物をエタノール50mlに溶解し、2N塩酸100mlを加えて、この混

生成物をクロマトグラフィに付し、担体として、最初に酸化アルミニウム(溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール(40:1))、次いでシリカゲル(溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール(40:1))を用いた。濃赤色の主なバンドを単離してメタノール20mlを加え、溶媒を留去し、100°Cで乾燥した後、生成物を濃赤色粉末として得た。

### 【0233】

### 【表24】

合物を室温で2時間攪拌した。沈殿した粗生成物を吸引濾取し、水及びメタノールで洗浄し、100°Cで一夜乾燥した。精製のために、染料生成物を、酸化アルミニウムカラム(30×4cm)、次いでシリカゲルによるクロマトグラフィに付し、溶出剤としてクロロホルム/1-ブタノール(40:1)を用いた。薄層クロマトグラフィで均質な染料画分をD4ガラスフィルターを用いて濾取し、メタノールを加え、ロータリエバボレータを用いて濃縮し、減圧下(0.1torr)に50°Cで乾燥した。

### 【0235】

### 【表25】

収量: 0.08 g (39 %). - R<sub>f</sub> (シリカゲル / CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール (40 + 1)) = 0.33. - IR (KBr): ν = 2954 cm<sup>-1</sup> (m), 2927 (s), 2856 (m), 1735 (w), 1717 (s), 1698 (s), 1660 (s), 1616 (w), 1594 (s), 1579 (s), 1510 (w), 1457 (m), 1430 (m), 1404 (s), 1354 (m), 1334 (s), 1252 (s), 1204 (m), 1174 (m), 1130 (w), 1110 (w), 965 (w), 855 (w), 810 (s), 800 (m), 755 (w), 741 (m), 730 (w), 665 (w), 660 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.80 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 32 H, 16 CH<sub>2</sub>, 1.90 (m<sub>c</sub> 4 H, 4 α-CH<sub>2</sub>), 2.27 (m<sub>c</sub> 4 H, 4 α-CH<sub>2</sub>), 5.18 (m<sub>c</sub> 2 H, 2 NCH), 8.22 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン), 8.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4 H ペリレン), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン), 8.61 (s br., 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.02, 22.58, 27.02, 29.21, 31.76, 32.36, 54.88, 122.21, 122.55, 123.56, 124.24 br., 125.82, 126.09, 129.03, 129.40, 131.01 br., 131.73 br., 132.10, 133.43, 135.15, 159.98, 163.21 br., 164.31 br.. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 535 nm (241 800), 496 (97 700), 462 (29 600). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 540 nm, 581. - 固体一状態蛍光: λ<sub>max</sub> = 530 nm, 637. - MS (70 eV): m/z (%): 1143 (0.8), 1142 (1.3) [M<sup>+</sup>], 962 (1.3), 961 (2.7), 960 (1.2) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 780 (1.7), 779 (5.4), 778 (6.3) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 572 (0.9), 392 (1.8), 391 (8), 390 (14), 373 (2), 345 (1), 182 (52) [C<sub>13</sub>H<sub>26</sub><sup>+</sup>]. - C<sub>74</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (1143.4): 計算値: C 77.73, H 6.17, N 4.90; 実測値: C 77.61, H 6.20, N 4.89.

【0236】実施例27: N<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>-ビス(1-ヘプチルオクチル)-N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)) N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド200mg (0.33mmol)、N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド200mg (0.32mmol)及びイミダゾール1gの混合物を、140°Cで1時間攪拌した。反応混合物をエタノール50mlに懸濁し、次いで2N塩酸100mlを加えて、この混

合物を室温で2時間攪拌した。粗生成物を吸引濾取し、メタノールで洗浄し、析出物を100°Cで2時間乾燥した。粗生成物を、酸化アルミニウムカラム (30 × 4cm)、次いでシリカゲル (溶出剤: クロロホルム/1-ブタノール (40:1)) を用いたクロマトグラフィーに付して精製した。得られた染料溶液をD4ガラスフィルターを用いて濃過し、メタノールを加え、混合物をロータリエバポレーターを用いて濃縮し、減圧下 (0.1torr) に50°Cで8時間乾燥した。

【0237】

【表26】

収量: 110 mg (29 %). -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール (40 + 1)) = 0.40.

- IR (KBr):  $\nu$  = 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 2926 (m), 2856 (m), 1735 (w), 1717 (m), 1699 (s), 1658 (m), 1618 (w), 593 (s), 1579 (m), 1510 (w), 1455 (w), 1431 (w), 1404 (m), 1354 (m), 1333 (s), 1252 (m), 1204 (w), 1174 (m), 1130 (w), 1110 (w), 970 (w), 855 (w), 810 (m), 741 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.80 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 40 H, 20 CH<sub>2</sub>), 1.92 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4α-CH<sub>2</sub>), 2.27 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4 α-CH<sub>2</sub>), 5.20 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 NCH), 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.39 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン), 8.46 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 4 H, ペリレン), 8.63 (s br., 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.03, 22.58, 27.07, 29.23, 29.51, 31.79, 32.36, 54.88, 122.23, 122.57, 123.57, 124.24 br., 125.85, 126.13, 129.06, 129.44, 131.04 br., 131.76 br., 132.12, 133.47, 135.18, 160.00, 163.25 br., 164.29 br.. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 535 nm (241 700), 496 (97 800), 462 (29 700). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}, 580$ . - 固体-状態蛍光 :  $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}, 624$ . - MS (70 eV); m/z (%): 1199 (0.3), 1198 (0.3) [M<sup>+</sup>], 990 (0.5), 989 (1), 988 (0.4) [M<sup>+</sup> - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 780 (1), 779 (2), 778 (3) [988 - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 601 (0.2), 600 (0.6), 583 (0.2), 403 (0.3), 396 (0.2), 393 (0.2), 392 (0.6), 391 (4), 390 (5), 374 (0.2), 373 (0.8), 346 (0.3), 345 (0.5), 210 (64) [C<sub>15</sub>H<sub>30</sub><sup>+</sup>]. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1200 (2), 1199 (3), 1198 (1) [M<sup>+</sup>], 1197 (2), 990 (15), 989 (21) [M<sup>+</sup> + 1 - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 779 (14), 778 (21) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 403 (15), 392 (31), 391 (100), 390 (48), 375 (24), 373 (31), 346 (30), 345 (25), 300 (11), 275 (18), 274 (11), 250 (9). - C<sub>78</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (1199.5): 計算値: C 78.10, H 6.55, N 4.67; 実測値: C 78.28, H 6.79, N 4.72.

【0238】実施例28: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-オクチルノニル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシミド))  
N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミドO. 14 g (0. 22 mmol)、N-(1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドO. 1 g (0. 16 mmol)及びイミダゾール1 gの混合物を、140°Cで1時間攪拌した。まだ熱い反応混合物をエタノールの約10mlで注意しながら希釈し、フラスコ内容物を少量ずつのエタノールと共に、2N塩酸100ml中に注加した。この混合物を室温で2時間攪拌し、析出した沈殿物を吸引濾取し、メタノールで繰り返し洗浄した。かくして得られた粗生成物を100°Cで8時間乾燥した(収量

220mg)。未反応のモノイミド一無水物及び他の副生成物を除くために、粗生成物を短い酸化アルミニウムカラムに通してクロロホルム/1-ブタノール(40:1)で溶出した。生成物をシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-ブタノール(40:1)で溶出して、更に精製した。再度、シリカゲルカラム(20 × 4 cm)を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルムで溶出して、痕跡の不純物を除去した。得られた染料画分をD 4ガラスフィルターを用いて濾過し、固体物(ごみ、シリカゲル)を除き、濾液にメタノールを加え、混合物をロータリエバポレータを用いて濃縮し、油圧散ポンプの減圧下に50°Cで8時間乾燥した。

【0239】

【表27】

収量: 110 mg (56 %). -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /1-ブタノール (40 + 1)) = 0.42. - IR (KBr):  
 $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2925 (s), 2854 (m), 1738 (w), 1717 (s), 1699 (s), 1660 (s), 1616 (w),  
1594 (s), 1579 (m), 1510 (w), 1465 (w), 1460 (w), 1430 (w), 1404 (m), 1354 (m),  
1332 (s), 1253 (m), 1204 (w), 1174 (m), 1130 (w), 1112 (w), 970 (w), 855 (w), 810s, 800 (w),  
741 (m). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.80$  (t, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.28 ( $m_{\text{C}}$ , 48 H, 24  $\text{CH}_2$ ),  
1.92 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H, 4  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 2.26 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H, 4  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.20 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H, 2 NCH),  
8.22 (d,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 4 H, ペリレン), 8.38 (d,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 4 H, ペリレン), 8.45 (d,  
 $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 4 H, ペリレン), 8.63 (s br., 4 H, ペリレン). -  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.04, 22.60, 27.07, 29.25, 29.53, 29.56, 31.80, 32.36, 54.89,$   
122.22, 122.55, 123.57, 124.24 br., 125.83, 126.11, 129.04, 129.41, 131.00 br., 131.71 br.,  
132.11, 133.44, 135.16, 159.99, 163.22 br., 164.30 br. - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 535 \text{ nm}$   
(242 000), 496 (98 300), 463 (30 000). - UV (THF):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 530 \text{ nm}$  (242 000), 492 (96  
700), 459 (27 100). - UV (トルエン):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 536 \text{ nm}$  (209 700), 497 (87 300), 463 (26  
500). - UV ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$  (65 %)):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 700 \text{ nm}$  (91 600), 661 (235 400), 610 (77 200),  
436 (33 000). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$ , 580. - 蛍光 (THF):  $\lambda_{\text{max}} = 533 \text{ nm}$ , 575. - 蛍光  
(トルエン):  $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$ , 583. - MS (70 eV);  $m/z$  (%): 1255 (1), 1254 (2) [ $\text{M}^+$ ], 1018 (3),  
1017 (3), 1016 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$ ], 780 (4), 779 (8), 778 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{34} - \text{C}_{17}\text{H}_{34}$ ],  
628 (4), 392 (10), 391 (40), 390 (72), 373 (8), 346 (4), 345 (4), 238 (35) [ $\text{C}_{17}\text{H}_{34}^+$ ].  
-  $\text{C}_{82}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_8$  (1255.6): 計算値: C 78.44, H 6.90, N 4.46; 実測値: C 78.45, H 7.08, N 4.43.

【0240】実施例29:  $\text{N}^2, \text{N}^2$ -ビス(1-ノニルデシル)- $\text{N}^1, \text{N}^1$ -ビス(ペリレン-3, 4:9, 1  
0-ビス(ジカルボキシミド))  
N-(1-ノニルデシル)ペリレン-3, 4:9, 10  
-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド  
7.10mg (1.08mmol)、硫酸ヒドラジニウム7.0mg  
(0.54mmol)及びイミダゾール5gの混合物を、1  
40°Cで2時間維持した。冷やす前に、反応混合物をエ  
タノールの約40mlで希釈し、2N塩酸200ml中に注  
加した。2時間後、析出した沈殿物を吸引濾取し、メタ  
ノールで洗浄し、乾燥器中で100°Cで8時間乾燥し  
た。粗生成物を酸化アルミニウムカラム (60 × 3cm)  
を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-  
ブタノール (40:1) で溶出し、次いでシリカゲルを

用いたカラムクロマトグラフィに付し、クロロホルム/  
1-ブタノール (40:1) で溶出して精製した。高純度の精製は、シリカゲルを用いたクロマトグラフィにより、無水クロロホルムで溶出することで行い、少量の不純物が溶出する間、生成物はカラムの上部に吸着されていた。次いで、二発色団の染料をクロロホルム/1-ブタノール (40:1) で溶出し、別の不純物はカラムに残った。得られた染料の画分をD4ガラスフィルターを用いて濾過し、固体物(シリカゲル、ごみ)を除き、濾液にメタノールを加え、混合物を濃縮し、減圧下 (0.1 torr) に50°Cで8時間乾燥した。

【0241】

【表28】

収量: 220 mg (31 %). -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3 + 1\text{-ブタノール}$  (40 + 1)) = 0.21.  
 - IR (KBr):  $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2925 (m), 2851 (m), 1735 (w), 1716 (m br.), 1699 (s),  
 1660 (s), 1593 (s), 1578 (m), 1510 (w), 1465 (w), 1430 (w), 1404 (m), 1351 (w), 1333 (s),  
 1253 (m), 1205 (w), 1174 (w), 1130 (w), 965 (w), 855 (w), 810 (m), 795 (w), 740 (m), 725 (w).  
 -  $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.81$  (t, 12 H, 4  $\text{CH}_3$ ), 1.24 ( $m_{\text{C}}$ , 56 H, 28  $\text{CH}_2$ ),  
 1.89 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H, 4 $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 2.24 ( $m_{\text{C}}$ , 4 H, 4 $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ), 5.19 ( $m_{\text{C}}$ , 2 H, 2 NCH), 8.57 (d,  
 $3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 4 H, ペリレン), 8.61 (d,  $3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 4 H, ペリレン), 8.69 (d,  $3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 8 H,  
 ペリレン). -  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.04, 22.61, 27.07, 29.25, 29.55, 29.57, 31.84, 32.36,$   
 54.89, 122.25, 122.57, 123.57, 124.25 br., 125.86, 126.15, 129.07, 129.45, 131.03 br.,  
 131.75 br., 132.13, 133.47, 135.19, 160.00, 163.27 br., 164.31 br.. - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) =$   
 534 nm (239 200), 496 (97 000), 462 (29 800). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm},$   
 580. - 固体-状態蛍光 :  $\lambda_{\text{max}} = 534 \text{ nm}, 636.$  - MS (70 eV):  $m/z$  (%): 1312 (0.4),  
 1311 (0.4) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 1309 (0.1) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 1293 (0.1), 1047 (0.5), 1046 (1), 1045 (2), 1044 (1),  
 1028 (0.2), 1027 (0.3), 780 (3), 779 (7), 778 (6), 761 (1), 656 (4), 639 (2), 529 (1), 417 (1),  
 415 (1), 404 (2), 403 (4), 393 (4), 392 (20), 390 (64), 389 (100), 373 (13), 345 (9), 274 (3),  
 266 (8) [ $\text{C}_{19}\text{H}_{38}^+$ ]. -  $\text{C}_{86}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_8$  (1311.7): 計算値: C 78.75, H 7.22, N 4.27; 実測値: C  
 78.75, H 7.26, N 4.10.

【0242】実施例3 O : N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド))  
 N-(2-メチル-5-tert-ブチルフェニル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-無水物-9, 10-イミド1, 10 g (2. 00 mmol)に、イミダゾールに溶解したヒドラジン水和物50 mg (1. 00 mmol)を加えて140°Cで1時間攪拌した。エタノール50 mlを加えて反応を終結させ、2N塩酸200 ml中に注加して、懸濁液を2時間攪拌した。析出した粗生成物を吸引濾取し、蒸留水で洗浄して乾燥した。粗生成物の収量は1. 1 gであった。精製のために、粗生成物400 mgをクロロホルムに溶解して、最初に酸化アルミニウムカラム (30 × 4 cm) を通して濾過した、難溶性

のために、カラム1本当たり粗生成物100 mgを用いた。次にシリカゲルカラム (20 × 4 cm) を用いたカラムクロマトグラフィに付したが、生成物はクロロホルムで溶出されず、カラムの上部に吸着された。不純物を洗い出した後、溶出液をクロロホルム/1-ブタノール (40 : 1) に変えて生成物を溶出した。予め精製された相を、最終的にシリカゲルカラムによるクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-ブタノール (40 : 1) で溶出して、主要な画分を蛍光性の最初の流出物から分離することができた。溶媒混液を留去した後、生成物を100°Cで乾燥した。

### 【0243】

### 【表29】

収量: 150 mg (38 %), 熔点: > 350°C. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /エタノール (10 + 1)) = 0.84.  
-  $R_f$  (アルミニウムオキシド/- $\text{CHCl}_3$ /エタノール (10 + 1)) = 0.97. -  $R_f$  (シリカゲル/ $\text{CHCl}_3$ /  
1-ブタノール (40 + 1)) = 0.04. - IR (KBr):  $\nu$  = 2963  $\text{cm}^{-1}$  (m), 2920 (w), 1707 (s),  
1670 (s), 1616 (m), 1593 (s), 1579 (m), 1506 (m), 1429 (m), 1403 (m), 1354 (m),  
1336 (s), 1252 (m), 1198 (m), 1176 (m), 1125 (m), 970 (m), 960 (m), 850 (m), 830 (w),  
810 (s), 798 (m), 755 (w), 741 (m), 725 (w), 680 (w), 662 (m), 502 (w), 487 (m), 475 (w),  
425 (w). -  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 (s, 18 H, 2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.17 (s, 6 H, 2  $\text{CH}_3$ ), 7.23  
(d,  $^4J$  = 1.9 Hz, 2 H, 芳香族), 7.35 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2 H, 芳香族), 7.44 [dd,  
 $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 1.9 Hz, 2 H, 芳香族], 8.75 (m, 16 H, ペリレン). -  $^{13}\text{C-NMR}$   
( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.21, 31.34, 34.53, 122.47, 123.02, 123.78, 125.39, 126.39, 129.59, 130.68,  
131.77, 132.33, 132.45, 133.83, 134.22, 135.36, 150.29, 160.07, 163.02. - UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  
 $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 535 nm (250 200), 495 (100 600), 462 (30 700), (標本は、中位の溶解性のために  
測定前24時に調整した). - 蛍光 ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 540$  nm, 580. - MS (70 eV):  $m/z$  (%):  
1071 (2), 1070 (6) [ $\text{M}^+$ ], 1069 (9), 1056 (23), 1055 (70) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 1054 (100),  
1053 (26) [ $\text{M}^+ - \text{OH}$ ], 1052 (31), 1039 (3), 1038 (4) [1055 - OH], 1037 (9), 999 (14),  
998 (20) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 997 (27), 522 (26), 521 (71), 520 (13), 520 (22), 519 (18),  
503 (14), 463 (28), 462 (12), 373 (11), 345 (12), 131 (15), 91 (16) [ $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3^+$ ].  
-  $\text{C}_{70}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$  (1071.2): 計算値: C 78.49, H 4.33, N 5.23; 実測値: C 77.79, H 4.53,  
N 5.11.

【0244】実施例31:  $\text{N}^2-$ (2-メチル-5-tert-ブチルフェニル)- $\text{N}^2-$ (1-オクチルノニル)- $\text{N}^1$ ,  $\text{N}^1$ -ビス(ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス(ジカルボキシミド))  
 $\text{N}-$ (1-オクチルノニル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド15.0mg (0.23mmol) 及び $\text{N}-$ (2-メチル-5-tert-ブチルフェニル)ペリレン-3, 4-無水物-9, 10-イミド15.0mg (0.28mmol) を、イミダゾール1g 中で140°Cで反応させた。反応を薄層クロマトグラフィ(保持体: 酸化アルミニウム; 展開剤: クロロホルム/1-ブタノール (40 : 1))でモニターし、2時間後にエタノール10mlを加えて反応を終結させた。反応懸濁液を、少量ずつのエタノールと共に2N塩酸10.0ml中に注加し、この混合物を室温で2

時間攪拌した。沈殿物を濾取し、メタノールで洗浄して100°Cで2時間乾燥した(収量20.0mg)。過剰のモノイミド無水物を除くために、粗生成物を酸化アルミニウムカラム (30 × 4 cm) を用いたクロマトグラフィに付し、クロロホルム/1-ブタノール (40 : 1) で溶出した。更に、シリカゲルカラム (60 × 3 cm) を用いたクロマトグラフィを行い、クロロホルム/1-ブタノール (40 : 1) 及びトルエン/アセトン (10 : 1) で溶出して精製した。かくして得られた染料画分を、D4ガラスフィルターを用いて濾過し、固体物(シリカゲル)を除き、濾液にメタノールを加えて濃縮し、残渣を減圧 (0.1 torr) 下に60°Cで8時間乾燥した。

## 【0245】

【表30】

収量: 110 mg (41 %). - R<sub>f</sub> (シリカゲル / CHCl<sub>3</sub> + 1-ブタノール (40 + 1)) = 0.30.  
- IR (KBr): ν = 2953 cm<sup>-1</sup> (m), 2926 (m), 2854 (m), 1738 (w), 1718 (s sh), 1708 (s br.), 1662 (m), 1618 (w), 1593 (s), 1581 (m), 1515 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1354 (m), 1334 (s), 1253 (m), 1201 (w), 1175 (m), 1130 (w), 973 (w), 960 (w), 855 (w), 810 (m), 800 (m), 755 (w), 741 (m), 730 (w), 661 (w). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.79 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.19 (m<sub>c</sub>, 24 H, 12 CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.91 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2 α-CH<sub>2</sub>), 2.20 (m<sub>c</sub>, 5 H, 2 α-CH<sub>2</sub>, アリル-CH<sub>3</sub>), 5.18 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 7.31 (d, 2 H, 芳香族), 7.41 (d, 3J = 7.9 Hz, 1 H, 芳香族), 8.45 (m<sub>c</sub>, 14 H, ペリレン), 8.72 (d, 3J = 7.7 Hz, 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.05, 17.21, 22.60, 27.04, 29.24, 29.51, 29.67, 31.35, 31.80, 32.35, 34.54, 54.90, 122.31, 122.45, 122.90, 123.65, 123.76, 125.42, 126.00, 126.26, 126.37, 129.54, 130.67, 131.79, 132.16, 132.32, 132.46, 133.63, 133.85, 134.15, 150.28, 159.99, 160.11, 163.00. - UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 535 nm (240 500), 496 (97 000), 463 (29 500). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 537 nm, 580. - 固体一状態蛍光: λ<sub>max</sub> = 532 nm, 575, 625. - MS (70 eV); m/z (%): 1163 (0.2), 1162 (0.2) [M<sup>+</sup>], 1145 (0.1) [M<sup>+</sup> - OH], 925 (0.7), 924 (0.5) [M<sup>+</sup> - C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>], 910 (0.6), 909 (0.9) [924 - CH<sub>3</sub>], 852 (0.1), 851 (0.3), 779 (0.2), 778 (0.2) [924 - C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>], 629 (0.8), 628 (2), 611 (1), 537 (1), 536 (3), 522 (5), 521 (15), 519 (3), 466 (1), 463 (3), 403 (1), 393 (1), 392 (5), 391 (17), 390 (29), 374 (1), 373 (3), 346 (2), 345 (2), 238 (61) [C<sub>17</sub>H<sub>34</sub><sup>+</sup>]. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1164 (12), 1163 (13), 1162 (5) [M<sup>+</sup>], 1161 (3), 1148 (1), 1147 (81), [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 926 (3), 925 (4), 924 (81) [M<sup>+</sup> - C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>], 909 (1) [924 - CH<sub>3</sub>], 868 (1) [924 - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 613 (1), 537 (1), 535 (1), 523 (1) 522 (2). - C<sub>76</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (1163.4): 計算値: C 78.46, H 5.72, N 4.82; 実測値: C 78.13, H 6.13, N 4.59.

【O 2 4 6】実施例32: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド))とヒドラジン水和物との反応  
N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド)) 60mg (0. 05 mmol) を、tert-ブチルアルコール15ml 中で、ヒドラジン水和物0. 5ml (1. 0mmol) を加えて還流加熱した。反応を薄層クロマトグラフィ (A: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10: 1); B: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム) でモニターし、90分後に、2N塩酸100mlを滴下して反応を終結させた。その際、検出された原料は痕跡量に過ぎなかった。30分間の搅拌後、生成した沈殿物を濾取し、蒸留水で繰り返し洗浄し、エタノールで1回洗い、乾燥器中で100°Cで一夜乾燥した。生成物は、スペクトルデータ (IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS, 定性UV) を基礎にして、N-(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドロジド-9, 10-イミドと同定した。

【O 2 4 7】実施例33: N, N'-ビス(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド)とヒドラジン水和物との反応  
N, N'-ビス(1-ヘキシルヘプチル)ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド) 150

mg (0. 20 mmol) に、tert-ブチルアルコール20ml 中で、ヒドラジン水和物0. 5ml (1. 0mmol) を加えて還流加熱した。反応を薄層クロマトグラフィ (A: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10: 1); B: 保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム) でモニターした。2時間後、反応は終結した。

【O 2 4 8】実施例34: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド))のtert-ブタノール性KOHによる加水分解  
水酸化カリウム (85%) の0. 10 g (1. 60 mmol) を、沸騰しているtert-ブチルアルコール10mlに溶解したN<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-ビス(1-ヘキシルヘプチル)-N<sub>1</sub>, N<sub>1</sub>-ビス(ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス(ジカルボキシミド)) の0. 3 g (0. 26 mmol) の溶液に、激しく搅拌しながら加えた、この際、濃赤色への色の変化が見られた。反応を薄層クロマトグラフィ (保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/氷酢酸 (10: 1)) でモニターするのは、使用した展開溶媒で生成物が幅広い不統一なバンドを生じたために非常に困難であった。しかしながら、25分後、原料は殆ど検出されなかつた。次いで、氷酢酸50mlを注意しながら滴下して、反応を終結させた。懸濁液を2N塩酸150ml中に注加し、室温で1時間搅拌した。別の薄層クロマト

グラフィ（保持体：シリカゲル；展開剤：クロロホルム／エタノール（20：1））は、2種の主な生成物が形成されたことを示した。これらは、シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール（20：1））によって分離され、生成物の一つは、N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドと同定した。

【0249】(D) 三発蛍光体化合物の製造  
実施例35：ビス[N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）-N'-イル]ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）

N-（1-ノニルデシル）ペリレン-3, 4: 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド300mg (0.45mmol)、ペリレンテトラカルボン酸二無水物90mg (0.23mmol)、酢酸亜鉛2水和物50mg (0.23mmol) 及びイミダゾール3gの混合物を140°Cで2時間攪拌した。反応混合物をエタノ

収量: 0.03g (8%). - R<sub>f</sub> (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub> + 1-ブタノール(40+1)) = 0.37. - IR (KBr):

$\nu$  = 3080 cm<sup>-1</sup> (w), 2925 (s), 2854 (m), 1738 (m), 1718 (s br.), 1698 (s br.), 1660 (s),

1615 (w), 1592 (s), 1580 (s), 1508 (w), 1482 (w), 1465 (w), 1428 (m), 1403 (s),

1353 (m), 1329 (s), 1252 (s), 1202 (m), 1174 (m), 1126 (m), 970 (m), 962 (m), 852 (m),

830 (w), 810 (s), 800 (m), 796 (m), 755 (w), 739 (m), 723 (m), 663 (m).

- <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/87°C):  $\delta$  = 0.81 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>C</sub>, 56 H, 28 CH<sub>2</sub>),

1.90 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.23 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.16 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 NCH),

8.47 (m<sub>C</sub>, 12 H, ペリレン), 8.59 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 4 H, ペリレン), 8.63 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 4 H,

ペリレン), 8.79 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 4 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 14.05, 24.88,

29.20, 31.48, 31.76, 31.90, 34.05, 34.48, 57.03, 124.27, 124.81, 125.23, 126.03, 134.60,

162.63. (150MHzの測定振動数で22,000回のパルスの持続にもかかわらず、ノイズの上に更なる

シグナルは出現しない). - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 538 nm (422 100), 497 (139 500),

463 (43 000). - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 538 nm (419 500), 497 (135 800), 463 (41 300)

(対照測定!). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 544 nm, 584. - MS (FAB, 3-NBA):

m/z (%): 1701 (0.1), 1700 (0.1), 1699 (0.02), 1698 (0.02) [M<sup>+</sup>], 1434 (0.3), 1433 (0.3),

1432 (0.04) [M<sup>+</sup> - C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>], 1168 (0.2), 1167 (0.2), 1166 (0.1) [1432 - C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>].

1046 (0.1), 1045 (0.1), 1044 (0.1), 1043 (0.1), 780 (0.8), 779 (1), 778 (0.5), 764 (0.5),

750 (0.6), 735 (0.4), 734 (0.5), 391 (17), 390 (6), 373 (6), 345 (5). - trifluorophoric dye

の分子量は、更にゲルバーミューションクロマトグラフィ(GPC)で確認した。

- C<sub>110</sub>H<sub>102</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (1700.1): 計算値: C 77.72, H 6.05, N 4.94; 実測値: C 77.49, H 6.01, N 4.77.

【0251】実施例36：ビス[N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）-N'-イル]ペリレン-3, 4: 9, 10-ビス（ジカルボキシイミド）

N-（1-ヘキシルヘプチル）ペリレン-3, 4: 9,

一アル50mlで希釈し、2N塩酸150ml中に注加し、この混合物を室温で2時間攪拌した。析出した沈殿物をD4ガラスフィルターを用いて濾取し、水／メタノールで洗い、110°Cで一夜乾燥した。収量0.35g (89%)。粗生成物をシリカゲルを用いたクロマトグラフィに2回付し、クロロホルム／エタノール（20：1）で溶出した。副生物は最初の流出物として分離された。シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／冰酢酸（15：1））を行って、更に精製した。染料画分がカラムの担体に吸着されている間に、濃色の最初の流出物が分離されたが、精査することなく廃棄した。流出物は殆ど無色であったので、フラッシュクロマトグラフィの溶出浴媒をクロロホルム／1-ブタノールに変えて、純粋の染料画分を単離した。D4ガラスフィルターを用いて、この画分を濾過し、濾液にメタノールを加えてから浴媒を留去した。生成物を僅かな減圧下に、80~100°Cの温度で非常に注意しながら乾燥した。

【0250】

【表31】

間。精製：酸化アルミニウムを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール（10：1））及びシリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／冰酢酸（15：1））、この過程で、濃色のバンドを分離したが精査することなく廃棄した。生成物の大

部分はカラムに吸着されており、僅かな圧をかけてクロロホルム／1-ブタノール（40：1）で溶出した（フラッシュクロマトグラフィ）。

#### 【0252】

#### 【表32】

収量：0.06 g (15 %). -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール(40+1)) = 0.34. - IR (KBr):  $\nu$  = 3065 cm<sup>-1</sup> (w), 2952 (m), 2927 (m), 2856 (m), 1738 (w), 1716 (s br.), 1698 (s br.), 1660 (s), 1616 (w), 1593 (s), 1580 (m), 1510 (w), 1460 (w), 1428 (m), 1403 (m), 1353 (m), 1329 (s), 1252 (m), 1202 (m), 1126 (m), 1108 (w), 965 (m), 852 (m), 810 (s), 796 (m), 762 (w), 738 (m), 725 (m), 663 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 90°C):  $\delta$  = 0.87 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.29 (m<sub>C</sub>, 32 H, 16 CH<sub>2</sub>), 1.95 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.27 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) 5.16 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 NCH), 8.50 (m<sub>C</sub>, 12 H, ペリレン), 8.61 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 4 H, ペリレン), 8.66 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 4 H, ペリレン), 8.78 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 4 H, ペリレン). - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 538 nm (416 900), 497 (135 000), 463 (38 500). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 543 nm, 583. - MS (FAB, 3-NBA); m/z (%): 1532 (0.1), 1531 (0.1), 1530 (0.1) [M<sup>+</sup>], 1350 (0.6), 1349 (0.6), 1168 (0.4), 1167 (0.5), 1166 (0.2) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 961 (0.4), 779 (3), 391 (24), 390 (14), 373 (18), 345 (14). - trifluorophoric dye の分子量は、更にゲル/ペーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で確認した。 - C<sub>98</sub>H<sub>78</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (1531.7): 計算値: C 76.85, H 5.13, N 5.49; 実測値: C 75.91, H 5.04, N 5.67.

【0253】実施例37：ビス[N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)-N'-イル]ペリレン-3, 4 : 9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)

N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4 : 9, 10-テトラカルボン酸3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミドO. 24 g (O. 37 mmol) 及びペリレンテトラカルボン酸二無水物のO. 07 g (O. 18 mmol) を、イミダゾール5 g 中で160°Cの油浴温度で4時間攪拌した。まだ温かい反応混合物にエタノール50mlを注意しながら加え、2N塩酸200ml中に注加し、この混合物を室温で2時間攪拌した。析出した沈殿物をガラスフィルターで濾取し、水洗し、空气中で一夜乾燥した。収量O. 25 g (88%)。粗生成物を、酸化アルミニウムカラム (30 × 4 cm) を通して濾過し、クロロホルム／エタノール (20 : 1) で溶出した。シリカゲルを用いたクロマトグラフィ（溶出剤：クロロホルム／エタノール (20 : 1)）を行って精製し、この過程で、生成物がカラムに吸着されている間に、副生物の画分を流出した。移動相をクロロホルム／エタノール (1

0 : 1) に変えることによって、三発色団の染料を幅広いバンドとして溶出した。興味深いことには、染料のバンドは三発色団の染料 (UVスペクトル) を含む二つの画分に分離された：シリカゲルを用いたフラッシュクロマトグラフィ（溶出剤：トルエン／冰酢酸 (15 : 1)）により、一つの画分は強い赤色染料のバンドとして得られ、第二の画分はクロマトグラフィカラムに吸着されていた。流出液が殆ど無色になった時、溶出溶媒をクロロホルム／1-ブタノール (40 : 1) に変え（フラッシュクロマトグラフィ）、この方法で、第二の画分を単離した。両方の画分を、別々に、D 4 ガラスフィルターを用いて濾取し、単離し、乾燥して、別々に、性質を確認したが、両画分のスペクトルデータ (UV, IR, GPC) は同一であった。第一の画分は、600 MHz <sup>1</sup>H-NMRにおいてのみに僅かな不純物の存在を示した。両画分は、薄層クロマトグラフィで区別することができなかった。

#### 【0254】

#### 【表33】

- 収量: 50 mg (第1の画分) (18 %) 及び 110 mg (第2の画分) (39 %). 全収率: 57 %.  
-  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (10 + 1)) = 0.88. -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール (20 + 1)) = 0.17. -  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/1-ブタノール (40 + 1)) = 0.05.  
- IR (KBr):  $\nu$  = 2955 cm<sup>-1</sup> (m), 2926 (m), 2854 (m), 1732 (w sh), 1716 (s sh), 1698 (s), 1658 (m), 1616 (w), 1593 (s), 1579 (m), 1506 (w), 1458 (w), 1429 (w), 1403 (m), 1353 (m), 1330 (s), 1252 (m), 1203 (m), 1174 (m), 1126 (w), 970 (w), 855 (w), 810 (m), 800 (w), 796 (w), 739 (m), 725 (w), 663 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 115 °C):  $\delta$  = 0.89 (t, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>), 1.35 (m<sub>C</sub>, 40 H, 20 CH<sub>2</sub>), 1.94 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.29 (m<sub>C</sub>, 4 H, 4  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) 5.18 (m<sub>C</sub>, 2 H, 2 NCH), 8.53 (m<sub>C</sub>, 12 H, ペリレン), 8.64 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.69 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 4 H, ペリレン), 8.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4 H, ペリレン). - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 537 nm (407 000), 497 (13 4000), 463 (41 600). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 544$  nm, 583. - trifluorophoric dye の分子量は、更にゲルマーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で確認した。  
- C<sub>102</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (1587.9): 計算値: C 77.15, H 5.46, N 5.29; 実測値: C 76.53, H 5.71, N 5.09. - 完結のために第一の画分の値を列記した: C<sub>102</sub>H<sub>86</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (1587.9): 計算値: C 77.15, H 5.46, N 5.29; 実測値: C 74.52, H 6.02, N 4.57.

【0255】 (E) 本発明のホルムアミド I a の製造  
実施例 38 : N-(1-ヘプチルオクチル)-N'-(N"-ホルムアミジル)ペリレン-3, 4:9, 10-ビス(ジカルボキシイミド)  
N-(1-ヘプチルオクチル)ペリレン-3, 4:9, 10-テトラカルボン酸 3, 4-ヒドラジド-9, 10-イミド O. 23 g (O. 38 mmol) にギ酸 (99%) 20 ml を加え、この混合物を 70 °C で 6 ~ 18 時間攪拌した。原料は、徐々に溶解した。反応の進行を薄層クロマトグラフィ (保持体: シリカゲル; 展開剤: クロロホルム/エタノール (10:1)) でモニターした。更に、溶液の蛍光性は顕著に増加した。反応生成物をメタ

ノール/水 (1:1) の 200 ml 中に注加し、15 分間攪拌した。析出した沈殿物を大量の水で中性になるまで洗い、次いで 100 °C で 1 時間乾燥した。収量 0. 25 g。不安定な生成物が高い純度で得られ、次の反応に使用した。しかしながら、元素分析のためには、シリカゲルを用いたクロマトグラフィ (トルエン/エタノール (10:1)) を要した。上記のように、この染料は不安定であった。それ故に、溶出液は、できるだけ低い水浴温度で留去する必要があった。

## 【0256】

【表 34】

クロマトグラフィの後での収量: 0.14 g (58 %) 融点: 339 - 341°C.  $R_f$  (シリカゲル/CHCl<sub>3</sub>/エタノール = (10 + 1)) = 0.40. -  $R_f$  (シリカゲル/トルエン/エタノール = (10 + 1)) = 0.52. - IR (KBr):  $\nu$  = 3441 cm<sup>-1</sup> (s br.), 2958 (m), 2927 (m), 2855 (m), 1725 (m), 1700 (s br.), 1685 (m), 1660 (s), 1594 (s), 1579 (m), 1508 (w), 1460 (w), 1435 (w), 1405 (m), 1355 (m sh), 1347 (m), 1305 (w), 1255 (m br.), 1202 (w), 1176 (w), 855 (w), 809 (m), 800 (w), 740 (m). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.81 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (m<sub>c</sub>, 20 H, 10 CH<sub>2</sub>), 1.90 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 2.23 (m<sub>c</sub>, 2 H, 2  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 5.15 (m<sub>c</sub>, 1 H, NCH), 7.97 (s, 1 H, NH), 8.41 (d, J = 8.1 Hz, 2 H, ペリレン), 8.46 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, ペリレン), 8.51 (d br., J = 7.5 Hz, 2 H, ペリレン), 8.51 (s, 1 H, H-RC=O), 8.59 (s br., 2 H, ペリレン). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.05, 22.60, 27.04, 29.21, 29.51, 31.79, 32.35, 55.05, 122.23, 122.92, 123.51, 129.27, 132.08, 133.66, 135.37, 158.87, 160.85. - UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 527 nm (79 700), 490 (48 600), 460 (17 700). - 蛍光 (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ nm}, 576$ . - MS (70 eV); m/z (%): 644 (8), 643 (22) [M<sup>+</sup>], 616 (8), 615 (20) [M<sup>+</sup> - CO], 601 (7), 600 (17), 505 (5), 435 (7), 434 (23), 433 (4) [M<sup>+</sup> - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 418 (9), 407 (12), 406 (54), 405 (100) [615 - C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>], 392 (7), 391 (33), 390 (58), 377 (6), 376 (25), 321 (8), 69 (5), 55 (6). - C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (643.8): 計算値: C 74.63, H 6.42, N 6.53; 實測値: C 73.75, H 6.49, N 6.51.

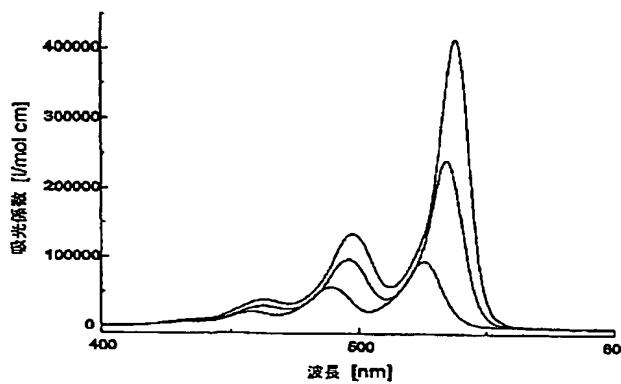
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の一発蛍光体のペリレン誘導体（最低の極大吸光係数を有する曲線）、及び二発蛍光体（中間の極大吸光係数を有する曲線）並びに三発蛍光体（最高の極大吸光係数を有する曲線）のペリレン誘導体 IIIa 及び IIIb のUV／可視スペクトルである。

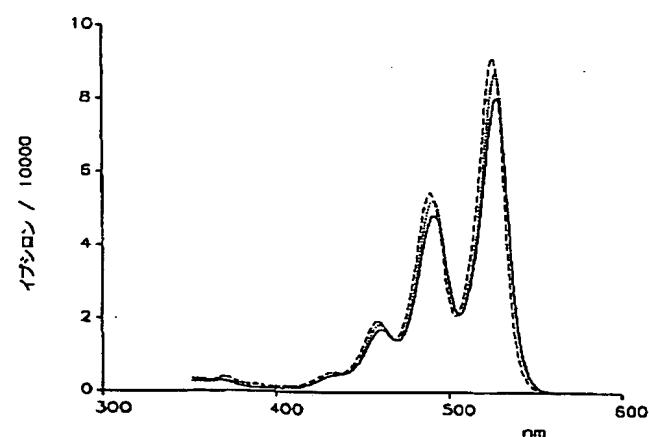
【図2】図2は、アミノペリレン染料（2 d）（実施例

5）（R<sup>1</sup>=1-オクチルノニル）（-）、ペリレンヒドラゾン（3）（実施例8）（R<sup>1</sup>=1-オクチルノニル、R<sup>16</sup>=H、R<sup>17</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>）（…）及び式（VI）のペリレンビスイミド（R<sup>1</sup>=R<sup>18</sup>=1-オクチルノニル）（---）の、クロロホルム溶液でのUV／可視スペクトルの比較である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 ヴォルフガング ヨナ

ドイツ連邦共和国 84478 ヴァルトクラ  
イブルク ヴァルンスドルファー シュト  
ラーセ 28